

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 114, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
Н. С. Бахвалов. Об одном способе приближенного решения уравнения Лапласа	455
Р. Э. Виноград. Оценка старшего характеристического показателя при малых возмущениях	459
А. И. Вольперт. Исследование граничных задач для эллиптических систем дифференциальных уравнений на плоскости	462
А. Б. Драпкин. Асимптотика собственных значений и функций одного класса эллиптических систем	465
В. К. Захаров. Теоремы вложения для пространства с метрикой, вырождающейся на прямолинейном участке границы области	468
Людмила Келдыш. Преобразование монотонных неприводимых отображений в монотонно-открытые и монотонно-открытое отображение куба на куб большей размерности	472
Д. Е. Меньшов. О предельных функциях тригонометрического ряда	476
В. Ф. Мячин. О системе двух уравнений Брио и Букэ	479
Л. Д. Николенко. Некоторые критерии неколебательности дифференциального уравнения четвертого порядка	483
В. С. Рогожин. Один класс бесконечных систем линейных алгебраических уравнений	486
В. А. Рохлин и А. С. Шварц. О комбинаторной инвариантности классов Понтрягина	490
С. С. Рышков. К комбинаторной топологии гильбертова пространства	494
П. К. Суегин. О многочленах ортогональных по гладкому контуру с дифференцируемым весом	498
Г. Ц. Тумаркин. О поведении вблизи границы производных некоторых равномерно сходящихся внутри области последовательностей аналитических функций	502
А. Халанай и Ш. Шандор. Теоремы типа Штурма для самосопряженных систем дифференциальных уравнений высшего порядка	506
Чэнь Чин-и. О теореме единственности решения смешанной задачи для систем линейных уравнений в частных производных	508

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. Лебедев. Распределение электричества на тонком параболическом сегменте	513
--	-----

- К. Н. Баранский. Возбуждение в кварце колебаний гиперзвуковых частот . . . 517
 В. Л. Броуде, В. В. Еременко и Э. И. Рашба. Поглощение света кристаллами CdS . . . 520
 Б. С. Непорент и В. П. Клочков. Зависимость спектров поглощения паров органических соединений от концентрации . . . 524
 К. И. Розгачев и В. А. Фабрикант. О ступенчатом возбуждении атомов . . . 528
 Н. А. Черников. Релятивистский интеграл столкновений . . . 530

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Т. Н. Вербицкая. Исследование электрострикции сегнетокерамики . . . 533
 В. С. Иванова. Межзеренный и внутризеренный характер разрушения армко-железа при усталости . . . 537

ХИМИЯ

- Е. Л. Гефтер и М. И. Кабачник. Синтез и исследование некоторых виниловых эфи-
 ров кислот фосфора . . . 541
 И. В. Гостунская, М. И. Рожкова и Б. А. Казанский. Восстановление моноолефи-
 новых углеводов щелочными металлами в среде жидкого аммиака . . . 545
 Ш. А. Карапетян и Л. А. Пичугин. Получение высших $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралка-
 нов в проточной установке . . . 549
 И. Н. Назаров, Ж. А. Красная и С. М. Макин. Анионотропная перегруппировка
 2,6-диметилукта-2,4,7-триен-6-ола . . . 553
 А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко. Синтез и химические пре-
 вращения трихлорметилных и ω, ω -дихлораллильных соединений ртути . . . 557
 А. П. Терентьев и М. Н. Преображенская. Синтез производных 5-метоксиндола
 Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян и Р. С. Мхитарян. Изучение взаимодействия
 между аммиаком и хлористым цинком в водной среде . . . 564

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Н. К. Барамбойм. Кинетика механической деструкции высокополимеров . . 568
 В. И. Веденеев. Энергия разрыва C — H-связей в углеводородах . . . 571
 В. И. Горшков и Г. М. Панченков. К вопросу о механизме ионного обмена
 М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Адсорб-
 ция паров воды на силикагелях различной степени гидратации . . . 575
 В. А. Поздышев, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский. О кинетике реакции поворо-
 той изомеризации . . . 583
 А. Ф. Постовская, М. А. Салимов и А. С. Кузьминский. Об изменении степени
 сульфидности серных структур в вулканизатах при световом воздействии . . 586
 И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова и С. М. Рустамов. Изотопный
 эффект в сжимаемости и ассоциации дейтероспиртов . . . 590
 Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова и П. А. Ребиндер. Исследование кинетики пере-
 сыхания в связи с развитием кристаллизационных структур при твердении
 гипса . . . 594

БИОХИМИЯ

- Ю. Е. Бабская. Сравнительная характеристика образования белков отдель-
 ных фракций плазмы и белков ткани печени при гипотермии . . . 594
 Г. А. Деборин, Г. Ф. Иващенко и Т. И. Смирнова. Определение молекулярного
 веса некоторых белков в мономолекулярном слое . . . 601
 К. М. Джемухадзе и Г. А. Шальнева. Катехины проростков чая . . . 604

ГЕОЛОГИЯ

- В. А. Бобров и М. Ф. Нейбург. О верхнепермских угленосных отложениях
 Южной Монголии . . . 604
 С. М. Дорошко. Формирование некоторых локальных структур Минусинской
 депрессии . . . 611
 Л. М. Левина. О расчленении разреза Мозырской опорной скважины . . . 611
 Н. А. Махнач. Стратиграфическое значение спорово-пыльцевых спектров из
 плейстоценовых отложений Белоруссии . . . 621
 М. Г. Миронова и Д. Л. Степанов. О возрасте мергелистого горизонта нижне-
 пермской толщи Печорского бассейна . . . 623
 П. А. Мчедишвили. О возрасте флор Амвросиевки и Крынки в связи с но-
 выми данными о торгонской флоре окрестностей г. Львова . . . 627

МИНЕРАЛОГИЯ

- Л. И. Горбунова и Е. А. Шабаева. Монтмориллонитовые глины из отложений
 угленосного горизонта нижнего карбона Татарии . . . 631
 Е. В. Коченова и К. В. Скворцова. Натриевый ураноспинит . . . 634

Д. Д. Котельников, Т. Т. Радюшкина и Л. Я. Дмитриева. Глинистые минералы в отложениях келловейского возраста Саратовской опорной скважины . . .	637
Л. Е. Штеренберг. Петрографические типы антрацитовых углей среднего карбона Донбасса	641

АЛЕОНТОЛОГИЯ

Л. В. Голубева. К вопросу о значении определения пыльцы видов рода <i>Betula</i> L. для целей стратиграфии четвертичных отложений	645
М. Х. Моносзон. О видовых определениях ископаемой пыльцы маревых	648

ИСТОЛОГИЯ

Т. С. Иванова. Клетки II типа Догеля в тонком отделе кишечника птиц . . .	652
А. И. Ирихимович и А. М. Зеленин. Гистологические изменения гипофиза в процессе полового созревания карпа	655
А. Л. Шабаташ. Гистохимия рибонуклеопротеидов митохондрий нервной клетки	658

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. Ф. Андреева и Э. Я. Нальборчик. К вопросу о влиянии физиологического состояния растения и некоторых внешних воздействий на состав продуктов фотосинтеза	662
--	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

М. Л. Боровский. Изменение содержания рибонуклеопротеидов в нервных клетках организма в условиях гомотрансплантации нерва	666
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

В. И. Олифан. О суточных ритмах питания мальков байкальского хариуса и о суточных ритмах у молоди рыб вообще	669
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

N. S. Bakhvalov. A method for an approximate solution of Laplace's equation	455
R. E. Vinograd. Estimation of the jump of the higher characteristic exponent in the case of small perturbations	459
A. I. Volpert. Investigation of boundary problems for elliptical systems of differential equations on a plane	462
A. B. Drapkin. Asymptotic expressions for eigenvalues and characteristic functions of a class of elliptical systems	465
V. K. Zakharov. Imbedding theorems for a space having its metric degenerating on a rectilinear portion of the domain boundary	468
Ludmila Keldych. Transformation of a monotone irreducible mapping into a monotone-interior mapping and a monotone-interior mapping of the cube onto the cube of higher dimension	472
D. E. Menchoff. On the limit functions of a trigonometrical series	476
V. F. Miachin. On the system of two Briot and Bouquet equations	479
L. D. Nikolenko. Some criteria for non-oscillation of a fourth order differential equation	483
V. S. Rogoghin. A class of infinite systems of linear algebraic equations	486
V. A. Rokhlin and A. S. Schwarz. The combinatorial invariance of Pontrjagin classes	490
S. S. Ryshkov. On the combinatorial topology of Hilbert space	494
P. K. Suetin. On polynomials orthogonal along a smooth boundary with differentiable weight	498
G. C. Tumarkin. The behaviour near the boundary of a region of certain sequences of derivatives of analytical functions, converging uniformly within the region	502
	451

	Page
A. Halanay and Sh. Shandor. Sturm type theorems for self-conjugate systems of higher order differential equations	50
Chen Chin-i. A theorem on the uniqueness of the solution of a mixed problem for systems of linear partial differential equations	50
MATHEMATICAL PHYSICS	
N. N. Lebedev. Distribution of electricity over a thin paraboloid segment . . .	51
PHYSICS	
K. N. Baransky. Excitation of hypersonic oscillations in quartz	51
V. L. Broude, V. V. Eremenko and E. I. Rashba. Absorption of light by CdS crystals	52
B. S. Neporent and V. P. Klochkov. Absorption spectra of organic compound vapours as related to concentration	52
K. I. Rozgachev and V. A. Fabrikant. Stepped excitation of atoms	52
N. A. Chernikov. Relativistic collision integral	53
TECHNICAL PHYSICS	
T. N. Verbitskaya. A study of the electrostriction of rochelle salt ceramics . . .	53
V. S. Ivanova. Intergranular and intragranular character of armco-iron failure due to fatigue	53
CHEMISTRY	
E. L. Gefter and M. I. Kabachnik. The production and study of some vinyl ethers	54
I. V. Gostunskaya, M. I. Rozhkova and B. A. Kasansky. The reduction of monolefines by alkali metals in liquid ammonia	54
Sh. A. Karapetian and L. A. Pichugina. The production of higher $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -tetrachloralkanes on a flow set-up	54
I. N. Nazarov, Zh. A. Krasnaya and S. M. Makin. Anionotropic regrouping of 2,6-dimethylocta-2,4,7-triene-6-ol	55
A. N. Nesmeianov, R. Kh. Freidlina and F. K. Velichko. Synthesis and chemical transformations of trichloromethyl and ω, ω -dichlorallyl compounds of mercury	55
A. P. Terentiev and M. N. Preobrazhenskaya. Synthesis of 5-metoxindole derivatives	56
G. G. Urazov, A. K. Kirakosian and R. S. Mkhitarian. An investigation of the interaction between ammonia and zinc chloride in water solutions	56
PHYSICAL CHEMISTRY	
N. K. Baramboim. Kinetics of mechanical destruction of high polymers	56
V. I. Vedenev. The energy of C—H bond rupture in hydrocarbons	56
V. I. Gorshkov and G. M. Panchenkov. On the mechanism of ionic exchange . . .	56
M. M. Egorov, T. S. Egorova, V. F. Kiselev and K. G. Krasilnikov. The adsorption of water vapour on silica gels hydrated to varying degrees	56
V. A. Pozdyshev, Yu. A. Pentin and V. M. Tatevsky. On the kinetics of the rotational isomerization reaction	56
A. F. Postovskaya, M. A. Salimov and A. S. Kuzminsky. On the change of sulphur atoms number in sulphur structures in vulcanized rubbers under the action of light	56
I. B. Rabinovich, V. G. Golov, N. A. Efimova and S. M. Rustamov. Isotopic effect in the compressibility and association of deuterioalcohols	56
E. E. Segalova, V. N. Izmailova and P. Rehbindler. A study of the supersaturation kinetics in connection with the development of crystallization structures on the solidification of gypsum	56
BIOCHEMISTRY	
Yu. E. Babskaya. Comparative description of the protein formation in separate plasma fractions and in the liver tissue in the course of hypothermia	56
G. A. Deborin, G. F. Ivashenko and T. I. Smirnova. Determination of molecular weight of certain proteins in monolayers	56
K. M. Djemukhadze and G. A. Shalneva. Catechines from tea seedlings	56
GEOLOGY	
V. A. Bobrov and M. F. Neuburg. On the Upper Permian coal beds of South Mongolia	56
S. M. Doroshko. The formation of certain local structures of the Minussinsk depression	56
L. M. Levina. On the subdivision of the section of the Mozyr deep well	56
N. A. Makhnach. The stratigraphic importance of spore and pollen spectra from Pleistocene deposits of Byelorussia	56
M. G. Mironova and D. L. Stepanov. On the age of the marlaceous level of the lower Permian stratum of the Pechora basin	56

	<i>Pages</i>
P. A. Mtschedlishvili. On the age of the floras of Amvrosievka and Krynka in connection with new data concerning the Tortonian flora discovered in the environs of Lvov	627
MINERALOGY	
L. I. Gorbunova and E. A. Shabaeva. Montmorillonite clays from deposits of a coalbearing layer of the Lower Carboniferous in Tartaria	631
E. V. Kopchenova and K. V. Skvortsova. Sodium uranospinite	634
PETROGRAPHY	
D. D. Kotelnikov, T. T. Radiushkina and L. J. Dmitrieva. Clay minerals in the callovian deposits of the Sarata deep well	637
L. E. Sterenberg. The petrographic types of anthracite coals from the middle carboniferous of the Donetz Basin	641
PALAEONTOLOGY	
L. V. Golubeva. On the importance of determining the pollen of different species of the genus <i>Betula</i> L. for purposes of the stratigraphy of quaternary deposits	645
M. Kh. Monosson. Specific determinations of fossil pollen of <i>Chenopodiaceae</i>	648
HISTOLOGY	
T. S. Ivanova. II type Dogel cells in the small intestine of birds	652
A. I. Irikhimovich and A. M. Zelenin. Histological changes occurring in the pituitary body in the process of sexual maturation of <i>Cyprinus carpio</i>	655
A. L. Schabadasch. Histochemistry of the mitochondria ribonucleoproteids of a nerve-cell	658
PLANT PHYSIOLOGY	
T. F. Andreyeva and E. A. Nalborchik. On the composition of photosynthesis products as affected by the physiological condition of the plant and certain extraneous agencies	662
EXPERIMENTAL MORPHOLOGY	
M. L. Borovsky. Variations in the content of ribonucleoproteids in the nerve-cells of organisms under conditions of nerve homotransplantation	666
PHYSIOLOGY	
V. I. Oliphan. On the 24-hour feeding-rhythmies of the fry of Baikal grayling and on 24-hour rhythms in fish fry in general	669

ПОПРАВКИ

В статье Ю. М. Березанского «Обобщение теоремы Бохнера на разложение по собственным функциям уравнений в частных производных», помещенной в ДАН, т. 110, № 6, 1956 г., после формулы (1) следует читать: с комплекснозначными коэффициентами; L' будет обозначать сопряженное к L выражение, а \bar{L} — выражение, получаемое из L заменой коэффициентов на комплексно-сопряженные. В случае обычных производных будем предполагать, что коэффициенты $a_{k_1}(x)$ $2 + k_1$ раз непрерывно дифференцируемы; в случае частных производных — что $a_{k_1, \dots, k_n}(x)$ $2n + r + k_1 + \dots + k_n$ раз непрерывно дифференцируемы, а L вместе с выражением $\mathcal{L}[F] = L_x[F] + \bar{L}_y[F]$ ($F = F(x, y)$) эллиплично*.

В статье Н. П. Мовчана «Влияние анэлектротона на заторможенные положительные условные рефлексy», помещенной в ДАН, т. 112, № 6, 1957 г.

	Напечатано	Следует читать
В заглавии статьи (стр. 1149), в оглавлении (стр. 979) и в заголовке табл. 3 (стр. 1151)	анэлектрона	анэлектротона
В табл. 2, графа 3, строка 3, опыт 28	24	14

Н. С. БАХВАЛОВ

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 15 XII 1956)

Пусть нам дана в конечной части плоскости xu область G , граница которой Γ состоит из конечного числа спрямляемых кривых, требуется решить в этой области уравнение Лапласа $\Delta u = 0$ граничным условием Дирихле $u|_{\Gamma} = \varphi$. В данной работе будет указан метод приближенного решения, требующий при росте точности результата меньшего роста памяти и числа арифметических действий по сравнению с известными методами решения уравнения Лапласа при помощи уравнений в конечных разностях (см., например, (1)).

Как обычно (2), составляем систему уравнений в конечных разностях относительно значений решения в точках (ih, jh) , которые мы называем узлами (i, j) . Узлы (i, j) и (i', j') называются соседними, если $|i - i'| + |j - j'| = 1$.

Пусть L — множество внутренних узлов таких, что все внутренние отрезки, соединяющие узел с соседними узлами, лежат внутри G , и L_0 — множество остальных внутренних узлов.

В узлах множества L полагаем

$$\frac{\tilde{\Delta} u_{ij}}{h^2} = \frac{u_{i+1,j} + u_{i-1,j} + u_{i,j+1} + u_{i,j-1} - 4u_{ij}}{h^2} = 0.$$

В узлах множества L_0 заменяем $\partial^2 u / \partial x^2$ и $\partial^2 u / \partial y^2$ разделенными разностями по значениям u_{ij} в данном узле и в ближайших к (i, j) точках границы и узлах, лежащих на отрезках, соединяющих узел (i, j) с соседними узлами. Пусть

$$l_{ij}(u_{ij}) = 0 \tag{1}$$

система перечисленных уравнений.

Обозначим через s наибольшее число такое, что при некоторых целых m и n все узлы (i, j) , удовлетворяющие условию $|i - m \cdot 2^{s-1}|, |j - n \cdot 2^{s-1}| < 2^{s-1}$, принадлежат L .

Пусть Ω_p^s ($p = 1, 2, \dots, \alpha_s$) — всевозможные квадраты, определяемые неравенствами

$$(m_{ps} - 1) \cdot 2^{s-1} h \leq x \leq (m_{ps} + 1) \cdot 2^{s-1} h,$$

$$(n_{ps} - 1) \cdot 2^{s-1} h \leq y \leq (n_{ps} + 1) \cdot 2^{s-1} h,$$

где m_{ps} и n_{ps} — некоторые целые числа.

Обозначим через Q_p^s множество внутренних узлов квадрата Ω_p^s , удовлетворяющих условиям:

$$A. (i - m_{ps} \cdot 2^{s-1})(j - n_{ps} \cdot 2^{s-1}) = 0.$$

В. Узел (i, j) удален на расстояние не больше $2^{s-2}h$ от центра квадрата или от одной из его сторон, все узлы которой, за исключением, может быть, вершин квадрата, принадлежат Γ .

Пусть $L_p^s = Q_p^s - \bigcup_{i=1}^{p-1} Q_i^s$. Положим $L_s = \bigcup_{i=1}^{\alpha_s} L_i^s$ и $\Gamma_s = \Gamma + L_s$. Аналогично рассматриваем всевозможные квадраты Ω_p^{s-1} , кроме тех, у которых все узлы сторон, за исключением, может быть, вершин квадрата, или все внутренние узлы квадрата, которые лежат на одной из прямых $x = m_{p, s-1} \cdot 2^{s-2}h$, $y = n_{p, s-1} \cdot 2^{s-2}h$, принадлежат Γ_s . Подобно L_p^s и L_s образуем множества L_p^{s-1} и L_{s-1} из не принадлежащих Γ_s узлов соответствующих квадратов, употребляя в пункте В вместо Γ множество Γ_s . Положим $\Gamma_{s-1} = \Gamma_s + L_{s-1}$ и т. д. Продолжаем этот процесс до $s = 1$.

Значения u_{ij} в узлах, принадлежащих L_p^k ($k = 1, 2, \dots, s$; $p = 1, 2, \dots, \alpha_k$), выражаем с помощью функции Грина задачи Дирихле для квадрата через значения u_{ij} на границе Ω_p^k . Присоединяя к этим уравнениям уравнения системы (1), относящиеся к точкам множества L_0 и разрешенные относительно соответствующих значений u_{ij} , получим систему

$$\tilde{u}_{ij} = A\tilde{u}_{ij} + \psi. \quad (2)$$

Здесь под \tilde{u}_{ij} мы понимаем вектор из значений u_{ij} на множестве $\Gamma_0 - \Gamma$. Очевидно, что все элементы матрицы A неотрицательны и суммы элементов матрицы A по строкам не превосходят 1.

Пусть N — число узлов множества L . Ясно, что при $k < s$ любой квадрат, имеющий общий центр с каким-либо из квадратов Ω_p^k и стороны

равные $3 \cdot 2^k h$, параллельные координатным осям, имеет общие точки с границей Γ . На основании этого замечания и спрямляемости Γ заключаем, что при большом N число элементов матрицы A , отличных от 0, $\asymp N^{(3)}$, а число уравнений системы (2), равное числу неизвестных, $\asymp \sqrt{N} \ln N$.

Произведем некоторые вспомогательные оценки. Пусть ω_{ij} — решение системы

$$\tilde{\Delta}\omega_{ij} = 0 \quad \text{при } 0 < i, j < n = 2m;$$

$$\omega_{ij} = 0 \quad \text{при } i = n, 0 \leq j \leq n; \quad 0 \leq i \leq n, j = 0, n;$$

$$\omega_{0j} + \varphi_j \geq 0 \quad \text{при } 0 < j < n$$

и v_{ij} — решение системы

$$\tilde{\Delta}v_{ij} + \frac{\lambda}{n^2} v_{ij} = 0 \quad \text{при } 0 < i, j < n$$

с теми же граничными условиями.

Справедливо следующее: при $\lambda < 8$ существует c , не зависящее от λ, n и функции φ_j , такое, что

$$0 \leq \omega_{ij} \leq v_{ij} e^{-c\lambda} \quad \text{при } m/2 \leq i \leq 2m, j = m \text{ и при } i = m, 0 \leq j \leq 2m. \quad (3)$$

Далее, обозначим через W_{ij}^r (r — целое число) функцию, определяемую условиями:

$$W_{ij}^r|_{\Gamma} = 0;$$

$$l_{ij}(W_{ij}^r) = \begin{cases} -1 & \text{при } \rho((ih, jh), \Gamma) \leq rh; \\ 0 & \text{при остальных } i \text{ и } j. \end{cases}$$

Пусть D и d — соответственно, наибольший и наименьший из диаметров кривых, составляющих Γ . Покажем, что существует число $1(d/D)$ такое, что

$$W_{ij}^r \leq Mr^2 h^2. \quad (4)$$

Очевидно, что $\rho((i_0 h, j_0 h), \Gamma) \leq rh$, если $W_{i_0 j_0}^r = \max_{ij} W_{ij}^r$.

Пусть P_α ($\alpha=1, 2$) — квадраты, определяемые неравенствами $|x - i_0 h| \leq \alpha rh$; $|y - j_0 h| \leq \alpha rh$, и S_α — их границы. Очевидно, что в $G \cap P_2$

$$W_{ij}^r \leq Q_{ij}^r + V_{ij}^r,$$

где $Q_{ij}^r = 1/2 [(2rh)^2 - (i - i_0)^2 h^2]$, а V_{ij}^r определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} l_{ij}(V_{ij}^r) &= 0 && \text{во внутренних узлах } G \cap P_2; \\ V_{ij}^r &= W_{i_0 j_0}^r && \text{на } S_2 \cap G; \\ V_{ij}^r &= 0 && \text{на } \Gamma \cap (P_2 - S_2). \end{aligned}$$

При $rh < d/3\sqrt{2}$ существует дуга границы Γ , соединяющая некоторые точки контуров S_1 и S_2 и лежащая между этими контурами. Пусть, например, точка $((i_0 - r)h, y_0)$ — конец этой дуги, принадлежащий S_1 .

Положим

$$q_{ij}^r = 1 - V_{ij}^r / W_{i_0 j_0}^r.$$

В области определения функции $q_{ij}^r + q_{i, 2j_0-j}^r$ имеет место

$$q_{ij}^r + q_{i, 2j_0-j}^r \geq \theta_{ij}^r,$$

где θ_{ij}^r определяется из системы:

$$\begin{aligned} \theta_{ij}^r &= 1 && \text{при } i_0 - 2r < i < i_0 - r, \quad j = j_0; \\ \theta_{ij}^r &= 0 && \text{при } i = i_0 - r, \quad j_0 - r \leq j \leq j_0 + r \text{ и при } |i - i_0|, |j - j_0| = 2r; \end{aligned}$$

$$\tilde{\Delta} \theta_{i,j}^r = 0 \text{ при остальных } i \text{ и } j \text{ таких, что } |i - i_0|, |j - j_0| < 2r.$$

Нетрудно убедиться, что при $r \geq 2$ существует $\sigma > 0$, не зависящее от r , такое, что

$$2q_{i_0 j_0}^r \geq \theta_{i_0 j_0}^r \geq \sigma, \quad q_{i_0 j_0}^1 \geq 1/16.$$

Теперь доказательство неравенства (4) становится очевидным.

Для оценки скорости сходимости при решении системы (2) методом последовательных приближений построим мажоранту. Положим

$$\Phi_{ij} = \min \left\{ \frac{1}{h^2}, \frac{1}{\rho^2((ih, jh), \Gamma)} \right\}.$$

Пусть $z_{ij}|_{\Gamma} = 0$ и $l_{ij}(z_{ij}) = -\gamma \Phi_{ij}$. При помощи (4) доказывается, что

$$z_{ij} \leq \gamma MB \ln N,$$

где B — абсолютная постоянная. Положим $\gamma = \frac{1}{BM \ln N}$.

Нетрудно показать, опираясь на определение z_{ij} и (3), что для любой координаты $(\tilde{z}_{ij})_k$ вектора \tilde{z}_{ij} справедливо

$$(A\tilde{z}_{ij})_k \leq (\tilde{z}_{ij})_k, \quad (A^2\tilde{z}_{ij})_k \leq e^{-\kappa \ln N} (\tilde{z}_{ij})_k,$$

где $\kappa = \min \frac{c}{8BM}, \frac{1}{6BM}$.

В узлах множества \mathcal{L}

$$z_{ij} \geq \gamma/16.$$

Из предыдущих неравенств следует, что при любой r_{ij}

$$\|A^{2\mu+1}\tilde{r}_{ij}\|_C \leq \min(1, 16 BM \ln N e^{-\kappa \mu / \ln N}) \|\tilde{r}_{ij}\|_C.$$

Отсюда заключаем:

$$1) \|(E - A)^{-1}\| \leq T\left(\frac{d}{D}\right) \ln N \ln \ln N;$$

2) чтобы найти решение системы (2) с точностью $\asymp 1/N$, достаточно произвести $\asymp \ln^2 N$ итераций по формуле

$$\tilde{u}_{ij}^{\mu+1} = A\tilde{u}_{ij}^{\mu} + \psi,$$

вычисляя $\tilde{u}_{ij}^{\mu+1}$ с точностью $\asymp \frac{1}{N \ln N \ln \ln N}$.

Для подсчета элементов матрицы A , определяемых при помощи значений функций \sin и sh , достаточно $\asymp N \ln^2 N$ действий, а, следовательно, для определения \tilde{u}_{ij} достаточно $\asymp N \ln^4 N$ действий. Используемая память составляет $\asymp \sqrt{N} \ln N$ чисел. Зная \tilde{u}_{ij} , легко найти значения u_{ij} в нужных точках ⁽⁴⁾.

Пусть искомое решение $u(x, y) \in H(p, M, \lambda)$, где $p + \lambda \leq 4$ ⁽⁵⁾. Имеем ⁽⁶⁾

$$|u_{xxxx}^{\text{IV}}| + |u_{yyyy}^{\text{IV}}| \leq \frac{c}{[r((x, y), \Gamma)]^{4-p-\lambda}}. \quad (5)$$

Используя (4) и (5) и производя некоторые дополнительные оценки получаем

$$|u(ih, jh) - u_{ij}| \leq L_{p+\lambda} h^{p+\lambda} \quad \text{при } p + \lambda < 2;$$

$$|u(ih, jh) - u_{ij}| \leq L_2 h^2 |\ln h| \quad \text{при } p + \lambda = 2;$$

$$|u(ih, jh) - u_{ij}| \leq L_{p+\lambda} h^2 \quad \text{при } p + \lambda > 2.$$

Эти оценки являются улучшением оценок ⁽⁶⁾ и вместе с (5) переносятся без существенных изменений на многомерный случай при следующем предположении: существует конус с конечной высотой, вершину которого можно поместить в любой точке границы так, чтобы конус и область не имели общих внутренних точек.

Автор выражает благодарность Р. З. Хасьминскому, указавшему автору идею доказательства неравенства (4).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Young, Trans. Am. Math. Soc., **76**, № 1 (1954). ² В. Э. Милн, Численные решения дифференциальных уравнений, ИЛ, 1955. ³ А. Н. Колмогоров, ДАН, **108**, 3 (1956). ⁴ Н. С. Бахвалов, ДАН, **113**, № 2 (1957). ⁵ Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, 1953. ⁶ Е. А. Волков, ДАН, **96**, 5 (1954).

Р. Э. ВИНОГРАД

ОЦЕНКА СКАЧКА СТАРШЕГО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРИ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЯХ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 6 XII 1956)

Пусть даны в матрично-векторной форме две системы дифференциальных уравнений n -го порядка: невозмущенная

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x \quad (1)$$

возмущенная

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(t, x). \quad (2)$$

Здесь $A(t)$ — непрерывная или кусочно-непрерывная при $0 \leq t < \infty$ ограниченная матрица; $|A(t)| \leq M$; x и f — векторы, причем $f(t, 0) \equiv 0$; f непрерывен по t, x и удовлетворяет по x условию Липшица с малой константой δ , не зависящей от t , или условию

$$|f(t, x)| \leq \delta |x|. \quad (3)$$

Класс векторов-добавок $f(t, x)$, обладающих константой Липшица $\leq \delta$, обозначим через L_δ .

Пусть λ_0 и λ_f — наибольшие характеристические показатели решений соответственно систем (1) и (2) *. Известно ^(1, 2), что λ_f , будучи $\geq \lambda_0$, не всегда стремится к λ_0 при уменьшении добавок f , т. е., если положить

$$\Lambda = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sup_{f \in L_\delta} \lambda_f, \quad (4)$$

возможен случай $\Lambda > \lambda_0$ (исключения см. ⁽³⁻⁵⁾).

Таким образом, при переходе от (1) к (2) старший показатель может испытывать конечный скачок $\Lambda - \lambda_0 > 0$ (с точностью до величины, стремящейся к нулю вместе с δ). В работе строится для этого скачка, или, что то же, для Λ , оценка сверху, отыскиваемая по системе (1) и в известном смысле наилучшая.

1. Пусть $X(t)$ — матрица фундаментальной системы решений (1). Рассмотрим ограниченную функцию $F(t)$, осуществляющую при всех t и $\tau < t$ оценку

$$|X(t)X^{-1}(\tau)| \leq C \exp \left[\int_{\tau}^t F(\xi) d\xi \right], \quad (5)$$

где C зависит от выбора $F(t)$, но не от t и τ . Класс функций $F(t)$ не пуст, в него входят все достаточно большие константы ($\geq M \geq |A(t)|$).

* Характеристическим показателем вектора $x(t)$ называется $\lambda = \overline{\lim}_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \ln |x(t)|$; понимается как $\sup \lambda$ по всем решениям $x(t)$ системы (2).

Положим

$$\omega_F = \overline{\lim}_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \int_0^t F(\xi) d\xi, \quad \Omega = \inf \omega_F, \quad (6)$$

где \inf берется по всем функциям указанного класса. Определенное так число Ω не зависит от выбора фундаментальной матрицы $X(t)$ и не изменяется при ляпуновских преобразованиях ($x = S(t)y$ с ограниченными матрицами S и S^{-1}) системы (1). Поэтому можно преобразовать системы (1) и (2) по способу Перрона (^{6,7}), т. е. считать матрицу $A(t)$ треугольной.

Лемма. Число Ω определяется лишь элементами главной диагонали матрицы $A(t)$, если последняя треугольна.

Не останавливаясь на доказательстве, отметим следующее построение. Пусть $a_{11}(t), a_{22}(t), \dots, a_{nn}(t)$ — элементы главной диагонали $A(t)$. Разобьем полуось $0 \leq t < \infty$ на равные отрезки Δ_i длины T и рассмотрим функцию $\alpha_T(t)$, совпадающую на каждом Δ_i с той из функций $a_{hh}(t)$, которая имеет наибольший интеграл по Δ_i . Положим

$$\omega_T^* = \overline{\lim}_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \int_0^t \alpha_T(\xi) d\xi, \quad \Omega^* = \inf_{0 < T < \infty} \omega_T^*.$$

Тогда можно доказать, что Ω^* совпадает с Ω .

Теорема 1. Для любого $\varepsilon > 0$ найдется столь малое $\delta > 0$, что всякое решение $x(t)$ системы (2) с $f \in L_\delta$ будет допускать оценку

$$|x(t)| \leq |x(0)| B_\varepsilon e^{(\Omega + \varepsilon)t}, \quad (7)$$

где B_ε зависит только от ε .

Доказательство. Возьмем матрицу $X(t)$ решений (1) с начальным условием $X(0) = E$ и выберем функцию $F(t) = F_\varepsilon(t)$ из (5) так, чтобы $\omega_F < \Omega + \sigma$, где $\sigma = \varepsilon/3$; отметим соответствующую ей константу $C = C_\varepsilon$. Заменяя (2) интегральным уравнением

$$x(t) = X(t)x_0 + \int_0^t X(t)X^{-1}(\tau)f(\tau, x(\tau))d\tau, \quad x_0 = x(0),$$

будем решать его методом Пикара (сходимость которого известна).

Пусть первое приближение есть $x_1(t) = X(t)x_0$. Тогда из (5) получим

$$|x_1(t)| \leq |x_0| C \exp \left[\int_0^t F d\xi \right]. \quad (8)$$

Допустим, что для $r = 1, 2, \dots, k$ установлена оценка

$$|x_r(t)| \leq |x_0| C \exp \left[\int_0^t (F + \sigma) d\xi \right]. \quad (9)$$

Тогда для $(k+1)$ -го приближения, используя (8), (5), (9) и условие Липшица для f , найдем

$$\begin{aligned} |x_{k+1}(t)| &\leq |X(t)x_0| + \int_0^t |X(t)X^{-1}(\tau)| \delta |x_k(\tau)| d\tau \leq \\ &\leq |x_0| C \exp \left[\int_0^t F d\xi \right] + \int_0^t C \exp \left[\int_\tau^t F d\xi \right] \delta |x_0| C \exp \left[\int_0^\tau (F + \sigma) d\xi \right] d\tau = \\ &= |x_0| C \exp \left[\int_0^t F d\xi \right] \left[1 + C\delta \int_0^t e^{\sigma\tau} d\tau \right] = |x_0| C \exp \left[\int_0^t F d\xi \right] \left[1 + \frac{C\delta}{\sigma} (e^{\sigma t} - 1) \right]. \end{aligned}$$

Мы видим, что если δ столь мало, что $C\delta/\sigma < 1$, то $x_{k+1}(t)$ также удовлетворяет неравенству (9). Поэтому оно справедливо и для искомого решения $x(t) = \lim_{k \rightarrow \infty} x_k(t)$:

$$|x(t)| \leq |x_0| C \exp \left[\int_0^t (F + \sigma) d\xi \right]. \quad (10)$$

Принимая во внимание, что $\omega_F < \Omega + \sigma$, имеем

$$\int_0^t F d\xi < D_\sigma + (\Omega + 2\sigma)t,$$

где D_σ зависит лишь от $\sigma = \varepsilon/3$, а тогда (10) превращается в (7), где $B = Ce^D$, и теорема доказана.

Из этой теоремы и определений (4) и (6) вытекает:

Следствие. Ω служит оценкой сверху для Λ , т. е. всегда

$$\Lambda \leq \Omega. \quad (11)$$

2. Перейдем к вопросам неувлучшаемости этой оценки. Считая матрицу $A(t)$ в (1), (2) треугольной, разобьем множество таких матриц, а тем самым и множество систем (1), на классы, относя в один класс матрицы с одинаковой главной диагональю. (Такое разбиение неоднозначно ввиду неединственности преобразования Перрона, что в данном случае не имеет значения.) Согласно лемме, число Ω будет постоянно в каждом классе.

Теорема 2. В каждом классе имеется бесчисленное множество систем (1), для которых оценка (11) превращается в точное равенство.

Опуская доказательство, укажем, что искомое множество матриц $A(t)$ (систем (11)) содержит, в частности, все те матрицы, у которых внедиагональные элементы ≥ 0 . Таким образом, это множество в каждом классе содержит области, если ввести топологию как равномерную близость внедиагональных элементов на полуоси $0 \leq t < \infty$.

Недостатки подобной топологизации очевидны; кроме того, остается неясной возможность улучшения оценки (11), если система (1) не принадлежит упомянутому множеству. Однако в этих случаях существует другая точка зрения, выясняющая невозможность улучшения оценки (11) в ином смысле. Как показано в (8), в случае нелинейности $f(t, x)$ знание числа Λ еще не позволяет написать для всех решений системы (2) оценку вида

$$|x(t)| \leq |x(0)| B_\varepsilon e^{(\Lambda + \varepsilon)t},$$

так как константа B_ε может оказаться здесь зависящей не только от ε , но и от решения $x(t)$. В свою очередь, это означает (8), что с помощью числа Λ нельзя исследовать устойчивость так, как это делается по первому методу Ляпунова. Что же касается оценки (7), то она, согласно теореме 1, не обладает подобным недостатком.

Поэтому, независимо от того, является ли (11) точным равенством, приходится пользоваться числом Ω , а не Λ , и тем самым надобность в уточнении (11) отпадает.

В заключение укажем обобщение теоремы Ляпунова об устойчивости по первому приближению.

Теорема 3. Если добавки $f(t, x)$ имеют порядок выше единицы по x и если $\Omega < 0$, то тривиальное решение системы (2) асимптотически устойчиво.

Московский авиационно-технологический институт

Поступило
26 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Реггон, Math. Zs., № 31 (1930). ² Р. Э. Виноград, Прикл. матем. и мех., 17, в. 6 (1953). ³ К. П. Персидский, Изв. АН КазССР, в. 1 (1947). ⁴ Д. М. Гробман, Матем. сборн., 30 (72), № 1 (1952). ⁵ Б. Ф. Былов, Диссертация, МГУ, 1954. ⁶ О. Реггон, Math. Zs., № 32 (1930). ⁷ Р. Э. Виноград, Усп. матем. наук, 9, в. 2 (60) (1954). ⁸ Р. Э. Виноград, ДАН, 114, № 2 (1957).

А. И. ВОЛЬПЕРТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 11 XII 1956)

Работа посвящена исследованию граничных задач для эллиптических систем уравнений первого порядка, к которым эквивалентным образом (в указанном ниже смысле) сводится следующая граничная задача.

Задача 1. Найти решение $U(z)$ класса K_n эллиптической системы

$$\sum_{k+l \leq n} A_{kl}(z) \frac{\partial^{k+l} U}{\partial x^k \partial y^l} = F(z) \quad (z = x + iy \in D),$$

удовлетворяющее граничному условию

$$\sum_{k+l \leq n-1} \left[a_{kl}(t) U_{kl}^+(t) + \int_{\Gamma} b_{kl}(t, t_1) U_{kl}^+(t_1) ds_1 \right] = f(t) \quad (t \in \Gamma).$$

Здесь $A_{kl}(z)$ — вещественные квадратные матрицы порядка p , заданные в некоторой области \tilde{D} , которые предполагаются непрерывными в смысле Гельдера при $k+l < n$ и имеющими первые непрерывные в смысле Гельдера производные при $k+l = n$; $a_{kl}(t)$ и $b_{kl}(t, t_1)$ — матрицы размера $\left(\frac{np}{2} \times p\right)$, причем

$$b_{kl}(t, t_1) = \frac{\tilde{b}_{kl}(t, t_1)}{|t - t_1|^\alpha} \quad (0 \leq \alpha < 1);$$

$\tilde{b}_{kl}(t, t_1)$, $a_{kl}(t)$ ($0 \leq k+l \leq n-1$) удовлетворяют условию Гельдера на Γ ; $U_{kl}^+(t)$ — предельное значение производной $\partial^{k+l} U / \partial x^k \partial y^l$ изнутри области D ; ds_1 — элемент дуги в точке $t_1 \in \Gamma$; D — конечная односвязная область с гладкой в смысле Гельдера границей Γ ; $D + \Gamma \subset \tilde{D}$; $n \geq 1$ — порядок старших производных всех искомых функций, входящих в систему; K_n — класс функциональных столбцов, имеющих n -е непрерывные производные в D и $(n-1)$ -е непрерывные производные в $D + \Gamma$, удовлетворяющие условию Гельдера на Γ . Эллиптичность понимается в смысле И. Г. Петровского (7,8).

Подстановкой

$$\frac{\partial^{n-1} U}{\partial x^{k-1} \partial y^{n-k}} = u_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad u = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}, \quad (1)$$

с использованием интегрального тождества С. Л. Соболева ((9), стр. 57—62) в предположении звездности области D относительно некоторого круга задача 1 сводится к следующей граничной задаче:

Задача 2. Найти столбец u высоты $2r = nr$ и постоянный столбец c высоты $r(n-1)$, которые удовлетворяют системе

$$\mathcal{L}u \equiv A(z) \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} + B(z)u + \iint_D R(z, \zeta) u(\zeta) d\xi d\eta = \tilde{F}(z) + M(z)c \quad (2)$$

$z = x + iy \in D$, $\zeta = \xi + i\eta$) и граничному условию

$$\Delta u \equiv a(t)u(t) + \int_{\Gamma} b(t, t_1)u(t_1)ds_1 = \tilde{f}(t) + N(t)c \quad (t \in \Gamma). \quad (3)$$

Здесь и в дальнейшем под решениями системы вида $\mathcal{L}u = F$ понимаются решения класса K_1 ; правые части системы уравнений и граничных условий предполагаются непрерывными в смысле Гельдера.

Задачи 1 и 2 эквивалентны в том смысле, что между решениями этих задач устанавливается взаимно-однозначное соответствие равенствами (1) и интегральным тождеством С. Л. Соболева (c — столбец, составленный из коэффициентов полиномов, входящих в это тождество).

Линейным гладким неособым преобразованием система (2) приводится к виду, в котором

$$A(z) = \begin{pmatrix} A^{(1)}(z) & -A^{(2)}(z) \\ A^{(2)}(z) & A^{(1)}(z) \end{pmatrix},$$

причем для всех собственных значений $\lambda(z)$ матрицы $A^{(1)}(z) + iA^{(2)}(z)$ выполняется условие $\text{Im } \lambda(z) > 0$ ($z \in \tilde{D}$). Доказывается, что условие эллиптичности достаточно для возможности такого приведения.

При исследовании задачи 2 используются методы И. Н. Векуа ^(1,2). Исследование проводится при помощи фундаментальных матриц, построенных Я. Б. Лопатинским ^(3,4).

Учитывая, что

$$u(z) = \iint_D \varphi(\zeta, z) [\tilde{F}(\zeta) + M(\zeta)c] d\xi d\eta,$$

где $\varphi(\zeta, z)$ — фундаментальная матрица оператора \mathcal{L} ; $z = x + iy \in D$, $\zeta = \xi + i\eta$, является решением системы (2), приводим задачу 2 к виду

$$\mathcal{L}u = 0, \quad \Delta u = f_0 \quad (4)$$

столбец c включен в f_0 .

Теорема 1. Каждое решение $u(z)$ системы $\mathcal{L}u = 0$ представимо в виде

$$u(z) = \int_{\Gamma} M(\zeta, z) \mu(\zeta) d\zeta s + \sum_{j=1}^r c_j u^{(j)}(z), \quad (5)$$

где $\mu(\zeta)$ — столбец высоты r , удовлетворяющий условию Гельдера Γ ; $u^{(j)}$ ($j = 1, \dots, r$) — постоянные. Столбец $\mu(\zeta)$ и постоянные c_j определяются по $u(z)$ однозначно.

Здесь

$$M(\zeta, z) = \frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{pmatrix} [(\xi - x) + A(z)(\eta - y)]^{-1} \times \\ \times [A(\zeta) \cos(\nu\xi) - \cos(\nu\eta)] \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix} + \gamma(\zeta, z),$$

где $\zeta = \xi + i\eta$; $z = x + iy$; ν — внутренняя нормаль к Γ ; E — единичная матрица порядка r . Матрица $\gamma(\zeta, z)$ содержит младшие (по порядку особенности) члены фундаментальной матрицы и некоторые ограниченные

слагаемые, которые могут быть построены по методу, указанному Я. Б. Лопатинским ⁽⁶⁾. $u^{(j)}(z)$ ($j = 1, \dots, r$) — частные решения рассматриваемой системы; $2r$ — число уравнений в системе.

При помощи представления (5) задача (4) сводится к эквивалентной системе сингулярных интегральных уравнений с ядром типа Коши. Предполагается выполненным условие

$$\det [a_1(t) + ia_2(t)] \neq 0 \quad (t \in \Gamma),$$

где $(a_1(t), a_2(t)) = a(t)$ (см. (3)).

Тогда полученная система уравнений нормального типа, и ее индекс κ , вычисленный по формуле Н. И. Мусхелишвили ⁽⁶⁾, оказывается равным

$$\kappa = \frac{1}{\pi} [\arg \det (a_1 + ia_2)]_{\Gamma}. \quad (6)$$

Из предыдущего следует, что однородная задача

$$\mathcal{L}u = 0, \quad \Lambda u = 0 \quad (7)$$

имеет конечное число линейно независимых решений.

Теорема 2. Для разрешимости задачи (4) при любой правой части f_0 необходимо и достаточно, чтобы соответствующая однородная задача (7) имела $\kappa + r$ линейно независимых решений.

Формулируется сопряженная граничная задача. При этом предполагается, что система r уравнений $\Lambda u = 0$ может быть дополнена до системы $2r$ однородных уравнений Фредгольма, не имеющей отличных от нуля решений (при $b(t, t_1) \equiv 0$ дополнительные ограничения на Λ не налагаются).

Теорема 3. Разность между числом линейно независимых решений задачи (7) и однородной сопряженной задачи равна $\kappa + r$ (см. (6)).

Теорема 4. Для разрешимости задачи

$$\mathcal{L}u = F, \quad \Lambda u = 0$$

необходимо и достаточно, чтобы правая часть F была ортогональна ко всем решениям однородной сопряженной задачи.

При выполнении условия теоремы 2 вводится нормировка решений так, что задача (4) в классе нормированных решений оказывается однозначно разрешимой при любой правой части f_0 . Доказана непрерывная зависимость решений задачи (4) от правой части в следующем смысле. Пусть $f_n \rightarrow f_0$ в метрике H^* ⁽⁶⁾, § 49). Тогда нормированные решения u_n задачи $\mathcal{L}u_n = 0$, $\Lambda u_n = f_n$ равномерно в $D + \Gamma$ сходятся к нормированному решению u задачи (4), а первые производные u_n равномерно сходятся к соответствующим первым производным u внутри D (т. е. в каждой замкнутой подобласти).

Львовский
лесотехнический институт

Поступило
10 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, 1948.
- ² И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31**, в. 2 (1952). ³ Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., **3**, № 1 (1951). ⁴ Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., **3**, № 3 (1951).
- ⁵ Я. Б. Лопатинский, Уч. зап. Львовск. гос. унив. им. Ив. Франко, сер. физ.-матем., **17**, в. 5 (1953). ⁶ Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, 1946. ⁷ И. Г. Петровский, Матем. сборн., **5** (47), в. 1 (1939). ⁸ И. Г. Петровский, Усп. матем. наук, **1**, в. 3—4 (1946). ⁹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа к математической физике, Л., 1950.

А. Б. ДРАПКИН

АСИМПТОТИКА СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ И ФУНКЦИЙ ОДНОГО КЛАССА ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 XII 1956)

Пусть D — конечная область n -мерного евклидова пространства D_∞ , ограниченная поверхностью S типа Ляпунова*. В дальнейшем рассмотрим дифференциальный оператор вида

$$A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) \equiv \sum_{i,j=1}^3 A_{ij}(x) \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \sum_{i=1}^3 A_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i} + A_0(x),$$

коэффициентами которого являются действительные функциональные квадратные матрицы порядка 3, определенные для значений $x = (x_1, x_2, x_3)$ из некоторой конечной области Ω ($\bar{D} \subset \Omega$) и достаточно гладкие в этой области.

Пусть $A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$ — оператор эллиптического типа: для каждой действительной точки $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \neq 0$ и произвольного $x \in \Omega$

$$\det A_2(x, \alpha) = \det \left\{ \sum_{i,j=1}^3 A_{ij}(x) \alpha_i \alpha_j \right\} \neq 0.$$

Предполагается также, что $A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$ есть вариационный оператор от положительно-определенного функционала. В этих предположениях, используя метод Карлемана⁽¹⁾ и дополнив его способом оценки регулярных частей соответствующих матриц Грина, данным Я. Б. Лопатинским^(2,3), получим асимптотические выражения для собственных значений λ_k и собственных функций (столбцов) $u_k(x)$ задачи

$$A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) u_k(x) = -\lambda_k u_k(x) \quad (x \in D); \quad u_k(x) = 0 \quad (x \in S). \quad (1)$$

1. Рассматривается система дифференциальных уравнений

$$\left[A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) - \lambda^2 E \right] u(x) = -\Phi(x) \quad (2)$$

— единичная матрица, $\Phi(x)$ — достаточно гладкий столбец) и соответствующая система без параметра

$$A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) u(x) = -\Phi(x). \quad (3)$$

* Все результаты настоящей работы верны при $n \geq 2$; для простоты запись ведется для $n = 3$.

Для систем уравнений (2) и (3) строятся фундаментальные матрицы $g(x, y; \lambda)$ и $g(x, y)$. Фундаментальная матрица системы (2) разыскивается в виде

$$g(x, y; \lambda) = g_0(x - y, y; \lambda) + g_1(x, y; \lambda),$$

где $g_0(x - y, y; \lambda)$ — фундаментальная матрица оператора $A_2\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) - \lambda^2 E$,

$$g_1(x, y; \lambda) = \int_{\Omega} g_0(x - z, z; \lambda) h(z, y; \lambda) dz$$

и матрица $h(z, y; \lambda)$ находится из системы интегральных уравнений Фредгольма, разрешимой, как это доказывается, при больших значениях параметра λ по первой теореме Фредгольма.

Доказано, что имеют место оценки

$$|g_0(x - y, y; \lambda)| \leq \frac{C_0 e^{-\lambda \varepsilon |x - y|}}{|x - y|}, \quad |g_1(x, y; \lambda)| \leq C_1 e^{-\lambda \varepsilon |x - y|} (|\ln |x - y|| + 1),$$

где $\varepsilon > 0$ — фиксированное достаточно малое число и $C_0, C_1 = \text{const}$.

Совершенно аналогично определяется фундаментальная матрица $g(x, y)$ системы (3) и справедливы оценки

$$|g_0(x - y, y)| \leq \frac{\tilde{C}_0}{|x - y|}, \quad |g_1(x, y)| \leq \tilde{C}_1 (|\ln |x - y|| + 1) \\ (\tilde{C}_0, \tilde{C}_1 = \text{const}).$$

2. Для систем уравнений (2) и (3) ставятся граничные задачи типа Дирихле. Методом Я. Б. Лопатинского ⁽³⁾ строятся матрицы Грина $G(x, y; \lambda)$ и $G(x, y)$ для этих задач и решения самих задач представляются с помощью построенных матриц Грина.

Матрица Грина $G(x, y; \lambda)$ разыскивается в виде

$$G(x, y; \lambda) = g(x, y; \lambda) - a(x, y; \lambda),$$

где матрица $a(x, y; \lambda)$ находится из системы регулярных интегральных уравнений. В силу доказанного в ^(2, 3) имеем

$$a(x, y; \lambda) = \int_S H(x, z; \lambda) g(z, y; \lambda) dz,$$

причем справедливы оценки

$$|g(z, y; \lambda)| \leq \frac{C e^{-\lambda \varepsilon |z - y|}}{|z - y|}, \quad |H(x, z; \lambda)| \leq \frac{C(\lambda)}{|x - z|^{2 - \kappa}},$$

где $0 < \kappa \leq 1$ — показатель в условии Ляпунова для поверхности S , $C = \text{const}$ и $C(\lambda)$ остается ограниченной при $\lambda \rightarrow \infty$.

Совершенно аналогично строится матрица Грина $G(x, y)$, причем оказывается, что

$$|G(x, y)| \leq \frac{C^*}{|x - y|}, \quad |a(x, y)| \leq \frac{C_2}{|x - y|^{1 - \kappa}} \quad (C^*, C_2 = \text{const}).$$

Доказывается, что матрица $G(x, y; \lambda)$ есть резольвента ядра $G(x, y)$ и что само ядро $G(x, y)$ симметрично. С помощью известного разложения резольвенты симметрического ядра по собственным функциям (столбцам) получим

$$\psi(x, \lambda) = \int_D G(x, z; \lambda) G(z, x) dz = \int_D G(x, z) G(z, x; \lambda) dz = \sum_{h=1}^{\infty} \frac{u_h(x) u'_h(x)}{\lambda_h (\lambda_h + \lambda^2)},$$

где λ_k — собственные значения, $u_k(x)$ — полная ортонормированная система собственных функций (столбцов) ядра $G(x, y)$ (штрих при функциональном столбце означает транспонирование).

На основании указанных оценок получаем

$$\begin{aligned}\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda \phi(x; \lambda) &= \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda \int_D g_0(x-z, x; \lambda) g_0(z-x, x) dz = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{D_\infty} \{[A_2(x, \alpha)][A_2(x, \alpha) + E]\}^{-1} d\alpha.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} V\bar{\lambda} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{u'_k(x) u_k(x)}{\lambda_k(\lambda_k + \lambda)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{D_\infty} \text{Sp} \{[A_2(x, \alpha)][A_2(x, \alpha) + E]\}^{-1} d\alpha. \quad (4)$$

3. Применив к ряду (4) известную теорему типа Таубера (см., например, (4), стр. 703—704 и 706—715), получим следующие асимптотические выражения для собственных значений и собственных функций (столбцов) задачи (1):

$$\sum_{k=1}^n u'_k(x) u_k(x) \sim \frac{1}{12\pi^4} \int_{D_\infty} \text{Sp} \{[A_2(x, \alpha)][A_2(x, \alpha) + E]\}^{-1} d\alpha \cdot \lambda_n^{3/2}; \quad (5)$$

$$n \sim \frac{1}{12\pi^4} \int_D \left\{ \int_{D_\infty} \text{Sp} \{[A_2(x, \alpha)][A_2(x, \alpha) + E]\}^{-1} d\alpha \right\} dx \cdot \lambda_n^{3/2}. \quad (6)$$

Доказано, что формула (6) имеет место и в случае более общего оператора

$$\tilde{A}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) + \sum_{i=1}^3 A_i^*(x) \frac{\partial}{\partial x_i} + A_0^*(x)$$

достаточно гладкими матрицами $A_i^*(x)$ и $A_0^*(x)$.

Из формул (5) и (6) получаются, в частности, асимптотические выражения для собственных значений и собственных вектор-функций системы уравнений теории упругости (уравнения Ламе) в случае задачи с нулевыми смещениями точек поверхности, т. е. соответствующие результаты для ((5), формула (70)) и Плежеля ((6), формула (243)). Из этих же формул вытекают, в частности, результаты Карлемана ((1), теорема VI) Браудера ((7) в случае одного эллиптического уравнения второго порядка.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
14 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. Carleman, Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Klasse, 119 (1936). ² Я. Б. Лопатинский, Докл. АН УССР, № 1, 5 (1956). ³ Я. Б. Лопатинский, Докл. АН УССР, № 2, 107 (1956). ⁴ В. И. Смирнов, Высшая математика, 4, 1951. ⁵ H. Weyl, Rend. Circ. di Palermo, 39, 1 (1915), Pleijel, Ark. f. Matem., Astr. och Fys., 27A, № 13 (1940). ⁷ F. Browder, C. R., № 22, 2140 (1953).

В. К. ЗАХАРОВ

ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВА С МЕТРИКОЙ, ВЫРОЖДАЮЩЕЙСЯ НА ПРЯМОЛИНЕЙНОМ УЧАСТКЕ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 XI 1956)

Пусть D — конечная область, расположенная в верхней полуплоскости и имеющая часть границы Γ_0 на оси Ox . Остальную часть границы обозначим через Γ_1 . Полной границей в этом случае является $\Gamma = \Gamma_0 \cup \Gamma_1$. Предполагаем, что Γ_1 такова, что для нее имеют место теоремы вложения С. Л. Соболева ⁽¹⁾.

Пусть Ω^0 — многообразие всех непрерывных в области D функций, имеющих ограниченные кусочно-непрерывные вторые производные и обращающихся в нуль в некоторой (своей для каждой функции) граничной полоске области D . На множестве функций $u^0 \in \Omega^0$ определим оператор типа градиента: $Gu^0 = \left(\frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \right)$. Таким образом, оператор G сопоставляет функции $u^0 \in \Omega^0$ систему всех ее частных производных второго порядка. Многообразие, составленное из элементов Gu^0 , где $u^0 \in \Omega^0$, обозначим через R^0 .

Введем в R^0 скалярное произведение по формуле:

$$\{Gu^0, Gv^0\} = \iint_D \left[a_{1111} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial y^2} + a_{1212} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v^0}{\partial x \partial y} + a_{2222} \frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial y^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v^0}{\partial x^2} + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial x \partial y} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v^0}{\partial y^2} + \frac{1}{2} a_{1122} \frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial y^2} + \frac{1}{2} a_{1122} \frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v^0}{\partial x^2} \right] dx dy, \quad (1)$$

где на коэффициенты $a_{1111}, a_{1112}, a_{1122}, a_{1212}, a_{1222}, a_{2222}$ налагаются следующие ограничения:

- 1) все они непрерывны в замкнутой области $\bar{D} = D \cup \Gamma$;
- 2) или $a_{1111} \rightarrow 0$ при $y \rightarrow 0$, или $a_{2222} \rightarrow 0$ при $y \rightarrow 0$;
- 3) для любых действительных чисел $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$ таких, что $\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2 > 0$, квадратичная форма

$$B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) \equiv a_{1111} \xi_{11}^2 + a_{1212} \xi_{12}^2 + a_{2222} \xi_{22}^2 + a_{1112} \xi_{11} \xi_{12} + \\ + a_{1222} \xi_{12} \xi_{22} + a_{1122} \xi_{11} \xi_{22} \geq 0$$

всюду в области \bar{D} , причем знак равенства достигается лишь в точках $(x, y) \in \Gamma_0$. Метрику в R^0 введем обычным способом, через скалярное произведение, и будем ее называть «метрика (1)».

Обозначим через \bar{R} замыкание пространства R^0 в метрике (1). В соответствии эквивалентности метрики (1) и метрики $W_2^{(2)}$ в $D^\delta = D \cap (y \geq \delta)$, $\delta > 0$

также на основании неравенства

$$\iint_{D^\delta} (u^n)^2 dx dy \leq C^2 \iint_{D^\delta} \left[\left(\frac{\partial^2 u^0}{\partial x^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u^0}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u^0}{\partial y^2} \right)^2 \right] dx dy, \quad (3)$$

получающегося из теорем вложения С. Л. Соболева (¹), вытекает, что в любой области D^δ функции $u_n^0 \in \Omega^0$ стремятся в среднем к некоторой функции u , которая имеет в этой области обобщенные вторые производные. Отсюда следует, что элемент $g \in \dot{R}$ равен системе обобщенных производных второго порядка (в смысле С. Л. Соболева) функции u в области D^δ .

Поскольку вывод справедлив для любой области D^δ , где $\delta > 0$ и любое, то отсюда следует, что элемент $g \in \dot{R}$ равен системе обобщенных частных производных второго порядка функции u в области D , т. е.

$$g = Gu = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right).$$

Для Gu , $Gv \in \dot{R}$ скалярное произведение $\{Gu, Gv\}$ также можно вычислять по формуле (1), причем интеграл надо понимать в смысле Лебега. Обозначим многообразие всех функций u , полученных в результате указанного выше процесса замыкания, через $\dot{\Omega}$. Очевидно, $G\dot{\Omega} = \dot{R}$ и, следовательно, $\dot{\Omega}$ является областью определения оператора типа градиента G .

Иногда мы будем предполагать, что

$$c^2 y^\alpha \leq a_{2222} \leq C^2 y^\alpha; \quad (4)$$

$$c^2 y^\beta \leq a_{1212} \leq \bar{C}^2 y^\beta, \quad (5)$$

также, что для любых действительных ξ_{11} , ξ_{12} , ξ_{22}

$$0 \leq y^\alpha \xi_{22}^2 \leq C_1^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y); \quad (6)$$

$$0 \leq y^\beta \xi_{12}^2 \leq C_2^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y); \quad (7)$$

$$0 \leq a_{1111} \xi_{11}^2 \leq C_3^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y). \quad (8)$$

Теорема 1. 1) На части границы $\Gamma_1^\delta = \Gamma_1 \cap (y \geq \delta)$, где $\delta > 0$ и любое, каждая функция из $\dot{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль вместе с первыми производными.

2) Если выполнено условие (6) для $0 \leq \alpha < 1$ и (7) для $0 \leq \beta < 1$, то на Γ_0 любая функция из $\dot{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль вместе с первыми производными.

3) Если выполнено условие (7) при $0 \leq \beta < 1$, то на Γ_0 любая функция из $\dot{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль вместе с первой производной по x .

4) Если выполнено условие (6) при $0 \leq \alpha < 1$, то на Γ_0 любая функция из $\dot{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль вместе с первой производной по y .

5) Если выполнено условие (6) при $1 \leq \alpha < 3$, то любая функция $u \in \dot{\Omega}$ принимает в среднем значение нуль на Γ_0 .

6) Если для $\alpha \geq 1$, β любое или для $\beta \geq 1$, α любое выполнены условия (4), (5), (6), (7) и (8), то любая функция $\varphi(x, y)$, которая имеет ограниченные кусочно-непрерывные вторые производные в D^δ , где $\delta > 0$ и любое, и обращается в нуль вместе с первыми производными на Γ_1 , причем:

а) $\{G\varphi, G\varphi\} < +\infty$;

б) $|\varphi| \leq C^2 y^{\frac{3-\alpha}{2}}$ при $\alpha \neq 3$; $|\varphi| \leq c^2 |\ln y|^{\frac{1}{2}}$ при $\alpha = 3$;

в) $\left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right| \leq C_1^2 y^{\frac{1-\beta}{2}}$ при $\beta \neq 1$; $\left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right| \leq C_1^2 |\ln y|^{\frac{1}{2}}$ при $\beta = 1$;

$$г) \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right| \leq C_2 y^{\frac{1-\alpha}{2}} \text{ при } \alpha \neq 1; \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right| \leq C_2 |\ln y|^{1/2} \text{ при } \alpha = 1,$$

принадлежит Ω .

Доказательства п. 1 следует из теорем вложения С. Л. Соболева (1) и эквивалентности метрик (1) и $W_2^{(2)}$ в D^δ .

Доказательства п. п. 2, 3, 4 и 5 принципиально не отличаются друг от друга. Поэтому ограничимся доказательством п. 5 для $1 < \alpha < 3$. Продолжим функции $u \in \dot{\Omega}$ нулем в область $(y > 0) \setminus D$, и пусть число A настолько большое, что точка (x, A) находится вне области D .

Для функций $u \in \Omega^0$ справедлива оценка

$$[u(x, y)]^2 \leq C^2 y^{3-\alpha} \int_0^A y^\alpha \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 dy. \quad (9)$$

Интегрируя обе части неравенства (9) по $\Gamma_h = D \cap (y = h)$ и используя (6), будем иметь:

$$\int_{\Gamma_h} u^2 d\Gamma_h \leq C_1^2 h^{3-\alpha} \{Gu, Gu\}. \quad (10)$$

С помощью предельного перехода убеждаемся в справедливости оценки (10) при почти всех h для любой функции $u \in \dot{\Omega}$. Отсюда и следует утверждение п. 5 теоремы для $1 < \alpha < 3$.

Для доказательства п. 6 теоремы вводится функция

$$\chi_\delta = \chi_\delta(y) = \begin{cases} 0, & 0 \leq y < \delta, \\ \left\{ 1 - [(\ln |\ln y|)^\varepsilon - (\ln |\ln \delta_1|)^\varepsilon]^2 \right\}, & \delta \leq y \leq \delta_1, \\ 1, & y > \delta_1, \end{cases}$$

где $(\ln |\ln \delta|)^\varepsilon - (\ln |\ln \delta_1|)^\varepsilon = 1$, $0 < \varepsilon < 1/2$. Очевидно, функция $\varphi_\delta = \varphi \chi_\delta \in \dot{\Omega}$. Показывается, что $G\varphi_\delta$ сходится в метрике (1) к $G\varphi$. Отсюда будет следовать, что $G\varphi \in \dot{R}$, $\varphi \in \dot{\Omega}$.

Из теоремы следует, что при выполнении условий (6) и (7) для $0 \leq \alpha < 1$, $0 \leq \beta < 1$ в $\dot{\Omega}$ входят функции, обращающиеся в нуль вместе с первыми производными на всей границе $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_0$. При выполнении условий (4), (5), (6), (7) и (8) в $\dot{\Omega}$ входят функции: в случае $\alpha \geq 1$, $0 \leq \beta < 1$ равные нулю на Γ вместе с первой производной по x ; производные по y этих функций обращаются в нуль только на Γ_1 , на Γ_0 они могут обращаться в бесконечность; в случае $0 \leq \alpha < 1$, $\beta \geq 1$ равные нулю на Γ вместе с производной по y ; производная по x этих функций обращается в нуль на Γ_1 , на Γ_0 она может и не обращаться в нуль; в случае $1 \leq \alpha < 3$, $\beta \geq 1$ равные нулю на Γ , первые производные по x и y которых обращаются в нуль на Γ_1 ; первые производные на Γ_0 могут обращаться в бесконечность; в случае $\alpha \geq 3$, $\beta \geq 1$ равные нулю на Γ_1 вместе с первыми производными и стремящиеся к бесконечности вместе с первыми производными при $y \rightarrow 0$.

Обращение в нуль понимается в среднем, в смысле С. Л. Соболева.

Теорема 2. Если выполнены неравенства (6) и (7), то для функций $u \in \dot{\Omega}$ справедливы следующие оценки:

$$\iint_D \sigma_0(x, y) u^2(x, y) dx dy \leq C^2 \{Gu, Gu\};$$

$$\iint_D \sigma_1(x, y) \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dx dy \leq C_1^2 \{Gu, Gu\};$$

$$\iint_D \sigma_2(x, y) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dy \leq C_2^2 \{Gu, Gu\},$$

где C^2 , C_1^2 , C_2^2 не зависят от функции u ; $\sigma_i(x, y)$, $i = 0, 1, 2$, — достаточно гладкие функции; $\sigma_i(x, y) > 0$ при $y > 0$ и

$$\sigma(x, y) = \begin{cases} O(y^{\alpha-4} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha \neq 1, \alpha < 3, \beta \text{ любое;} \\ O(y^{-3} |\ln y|^{-2-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha = 1, \beta \text{ любое;} \\ O(y^{\beta-2} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha \geq 3, \beta < 1; \\ O(y^{-1} |\ln y|^{-2-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha \geq 3; \beta = 1; \alpha = 3, \beta \geq 1; \\ O(y^{\alpha-4} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) \text{ или } O(y^{\beta-2} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha > 3, \beta > 1; \end{cases}$$

$$\sigma_1(x, y) = \begin{cases} O(y^{\alpha-2} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha \neq 1; \\ O(y^{-1} |\ln y|^{-2-\varepsilon_0}) & \text{при } \alpha = 1; \end{cases}$$

$$\sigma_2(x, y) = \begin{cases} O(y^{\beta-2} |\ln y|^{-1-\varepsilon_0}) & \text{при } \beta \neq 1; \\ O(y^{-1} |\ln y|^{-2-\varepsilon_0}) & \text{при } \beta = 1, \varepsilon_0 > 0 \text{ и любое.} \end{cases}$$

Из теоремы 2 следует, что в случае $\alpha < 4$ для любых $\beta \geq 0$ все функции $u \in \dot{Q}$ при выполнении условия (6) суммируемы в квадрате по области D ; если $\alpha < 2$, то при выполнении условия (6) суммируемы в квадрате по области D и первые производные по y ; если $\beta < 2$, $\alpha \geq 0$ и любое, то все функции $u \in \dot{Q}$ при выполнении условия (7) суммируемы в квадрате по области D вместе с первыми производными по x .

Заметим, что существуют примеры, показывающие, что порядок весов (x, y) является точным с некоторой степенью точности, указанной в работе (2).

Все результаты настоящей заметки легко обобщаются на случай, когда в скалярном произведении будут участвовать производные порядка n коэффициенты и производные зависят от n переменных.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² М. И. В и ш и к, Матем. сборн., 35 (77), 513 (1954).

ЛЮДМИЛА КЕЛДЫШ

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МОНОТОННЫХ НЕПРИВОДИМЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ В МОНОТОННО-ОТКРЫТЫЕ И МОНОТОННО-ОТКРЫТОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ КУБА НА КУБ БОЛЬШЕЙ РАЗМЕРНОСТИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 21 III 1957)

В настоящей статье мы указываем способ, с помощью которого при некоторых условиях можно из монотонного неприводимого отображения континуума X получить монотонно-открытое отображение X . Так как во многих случаях задача построения монотонного неприводимого отображения проще, чем задача построения монотонно-открытого отображения, то теоремы 1 и 2 дают способ для построения разнообразных примеров монотонно-открытых отображений, в частности, монотонно-открытых отображений, повышающих размерность. Из теоремы 1 следует *положительное решение проблемы П. С. Александрова о существовании открытого отображения r -мерного куба на q -мерный для $q > r \geq 3$* . Отметим, что решение этой проблемы было заявлено Р. Д. Андерсоном в 1953 г. ⁽¹⁾ и вторично в 1956 г. ⁽²⁾ без указаний на метод построения, но изложение доказательства до настоящего времени не появилось в печати.

Мы опишем здесь вкратце идею доказательства теорем 1 и 2, подробное изложение будет напечатано в журнале «Математический сборник».

Напомним, что для неприводимого отображения f компакта X на компакт Y в X всюду плотно множество E^{-1} точек единственности, т. е. таких, что $x = f^{-1} f(x)$; на E^{-1} отображение f есть гомеоморфизм и E^{-1} , так же как $E = f(E^{-1})$, есть множество типа G_δ .

Теорема 1. Пусть f — монотонное неприводимое отображение континуума X на многообразие (с границей или без границы) Y размерности $n \geq 3$, причем пересечение всякой области в Y с множеством E точек единственности f связно. Тогда, каково бы ни было число $\varepsilon > 0$, существует непрерывный ε -сдвиг Φ многообразия Y на себя такой, что суперпозиция $F = \Phi f$ есть монотонно-открытое отображение X на Y .

Теорема 2. Пусть X — монотонное неприводимое отображение континуума X на локально-связный континуум Y такой, что никакое связное открытое в Y множество (область) U не разбивается простой дугой. Если пересечение $E \cap U$ любого связного открытого множества с множеством точек единственности связно, то существуют монотонное отображение Φ континуума Y на континуум Z такое, что суперпозиция $F = \Phi f$ есть монотонно-открытое отображение континуума X на континуум Z и $\dim Z \geq \dim Y - 1$.

Обозначим через $h(A, B)$ отклонение множеств A и B , т. е. верхнюю грань расстояний от точки одного из них до другого. Через X^f мы обозначаем непрерывное разбиение компакта X , соответствующее непрерывному отображению f .

Доказательство теорем 1 и 2 основано на следующих двух леммах.

Лемма 1. Пусть f — монотонное неприводимое отображение компакта X на локально-связный компакт Y , никакая область которого U не разбивается простой дугой, и пересечение $E \cap U$ множества точек единствен-

ности с любой областью связно. Пусть $Y = \bigcup_{i=1}^N \Delta_i$ — ε -покрытие кратности t локально-связными замыканиями областей, причем $f^{-1}(\Delta_i)$ содержится в окрестности диаметра $< \varepsilon$ элемента разбиения $\xi_i \in X^f$. Тогда существует непрерывное разбиение Y^Φ , имеющее только конечное число невырождающихся элементов, являющихся каждое суммой не более t простых дуг, содержащихся в E и имеющих один общий конец, и покрытие $Y = \bigcup \delta_r$ кратности t , где δ_r содержит только одну точку $f(\xi_i)$, $i = 1, \dots, N$, или невырождающийся элемент $\eta_r \in Y^\Phi$; $f^{-1}(\delta_r)$ есть связная окрестность диаметра $< \varepsilon$ для $\xi'_r = \xi_i$ или для $\xi'_r = f^{-1}(\eta_r)$; из $\delta_r \cap \delta_{r'} \neq \Delta$ следует $h(\xi'_r, \xi'_{r'}) < \varepsilon$, и если $\bigcap_{k=1}^p \delta_{r_k} \neq \Delta$ и $\bigcup_{k=1}^p \delta_{r_k}$ пересекается с Δ_{i_v} , $v = 1, \dots, q$, то $\bigcap_{v=1}^q \Delta_{i_v} \neq \Delta$.

Лемма 2. Пусть f — монотонное неприводимое отображение компакта X на n -мерный локально-связный компакт Y , никакая область которой U не разбивается простой дугой, и пересечение $U \cap E$ связно. Пусть $Y = \bigcup_i \Delta_i$ — замкнутое покрытие кратности $t \leq n + 1$, причем $f^{-1}(\Delta_i)$

есть связная окрестность диаметра $< \varepsilon$ для элемента разбиения $\xi_i \in X^f$ и из $\Delta_i \cap \Delta_j \neq \Delta$ следует $h(\xi_i, \xi_j) < \varepsilon$. Тогда, каково бы ни было число $\varepsilon' > 0$, существует непрерывное разбиение Y^Ψ , имеющее только конечное число невырождающихся элементов η_r , каждый из которых есть сумма не более t простых дуг, имеющих общий конец y_r и содержащихся в E с исключением точки y_r , и покрытие $Y = \bigcup \delta_r$ кратности $\leq n + 1$, причем δ_r — локально-связное замыкание области, каждое δ_r содержит только одну точку $f(\xi_i)$ или элемент η_r ; $f^{-1}(\delta_r)$ есть окрестность диаметра $< \varepsilon'$ для $\xi'_r = \xi_i$ или $\xi'_r = f^{-1}(\eta_r)$; из $\Delta_i \cap \Delta_j \neq \Delta$ следует $h(\xi_i, \xi_j) < 2\varepsilon'$, и если $\bigcap_{k=1}^p \delta_{r_k} \neq \Delta$ и $\bigcup_{k=1}^p \delta_{r_k}$ пересекается с Δ_{i_v} , $v = 1, \dots, q$, то $\bigcap_{v=1}^q \Delta_{i_v} \neq \Delta$.

Укажем совсем кратко идею доказательства леммы 1. Оно проводится индукцией по кратности покрытия t . Если $t = 1$, то можно положить $\Delta_i = \Delta_{i_1}$, и все элементы разбиения Y^Φ — точки. Пусть $t > 1$. Каждое пересечение $\Delta_{i_1} \cap \dots \cap \Delta_{i_m}$ заключаем в открытое множество, замыкание

которого $\pi_{i_1 \dots i_m}$ локально-связно и которое содержится внутри $\bigcup_{v=1}^m \Delta_{i_v}$, причем так, что различные $\pi_{i_1 \dots i_m}$ между собой не пересекаются. Каждое $\pi_{i_1 \dots i_m}$ есть сумма конечного числа компонент π_μ . В каждом π_μ для каждого $\pi_{i_1 \dots i_m}$ выбираем открытое множество σ_μ так, что $\Delta_{i_1} \cap \dots \cap \Delta_{i_m} \cap \pi_\mu \subset \sigma_\mu$.

$Y' = Y \setminus \bigcup \sigma_\mu$ локально-связно; $Y' = \bigcup_{i=1}^N (\Delta_i \cap Y')$ имеет кратность $< t$, для Y' существует покрытие $Y' = \bigcup \delta_r$, удовлетворяющее условиям леммы, и отображение φ' . Все невырождающиеся элементы разбиения $Y'^{\varphi'}$ будут также элементами разбиения Y^Φ .

Дальнейшее построение делается для каждого π_μ , поэтому индекс μ мы дальше опускаем. В каждом $\delta_r \cap \pi_\mu$ мы выбираем точку единственности y_r и проводим в δ_r трубку τ_r , представляющую собой окрестность диаметра $< \varepsilon' < \varepsilon/2$ некоторой простой дуги $l_r \subset E$, один конец которой есть y_r , другой лежит в δ_r , причем если η_r — элемент разбиения $Y'^{\varphi'}$, окрестность которого есть δ_r , то $f^{-1}(\eta_r)$ содержится в ε' -окрестности $f^{-1}(\tau_r)$ и $\tau_r \cap \eta_r = \Delta$; $\tau_r = \bigcup_k u_{rk}$, где u_{rk} — окрестность диаметра $< \varepsilon'$ некоторой точки $y \in l_r$ и $\text{diam } f^{-1}(u_{rk}) < \varepsilon'$, причем $u_{rk} \cap u_{r'k'} = \Delta$, если $|k - k'| > 1$. Различные трубки τ_r для всевозможных π_μ и δ_r можно выбрать так, что они не пересекаются и не разбивают π_μ и δ_r . Затем полагаем:

$$\theta = \pi \bigcup_{\tau_r \cap \pi \neq \Delta} \tau_r.$$

По построению $\theta_{\mu} \cap \theta_{\mu'} = \Lambda$. Из некоторой точки $y \in \pi \cap E$ проводим m простых дуг $l_{i_v} \subset (\pi \cup \tau_{i_v}) \cap E$, где $\tau_{i_v} \subset \delta_{i_v}$ и $\delta_{i_v} \supset f(\xi_{i_v})$. $L = \bigcup_{v=1}^m l_{i_v}$ есть элемент разбиения Y^φ . Для построения остальных невырождающихся элементов Y^φ , содержащихся в θ , выбираем в $\pi \cup \bigcup_{v=1}^m \tau_{i_v}$ трубку $\tau = \bigcup_{k=1}^{k_0} u_k$, которая удовлетворяет тем же условиям, как трубки τ_r ; есть окрестность диаметра $< \varepsilon'$ простой дуги $l \subset E$, один конец которой $x \in u_1 \subset \pi$, причем

$$h(L, \tau) < \varepsilon'; \quad L \cap \tau = \Lambda.$$

Каждый невырождающийся элемент $\eta_p \in \theta^\varphi$, $\eta_p \neq L$ есть простая дуга, и для некоторого r и p

$$\eta_p \subset \tau_r \cup \pi \cup \bigcup_{k=1}^p u_k, \quad p \leq k_0, \quad \tau_r \cap \pi \neq \Lambda.$$

$\eta_p \subset E$, η_p пересекается со всеми u_{rj} , один конец η_p лежит в $\tau_r \setminus \pi$, другой — в u_p . Элементы покрытия $\delta_p \subset \theta$ строятся так, что δ_p и $\delta_{p'}$ могут пересекаться только если лежащие в τ концы η_p и $\eta_{p'}$ содержатся в слагаемых u_k и $u_{k'}$, $|k - k'| \leq 1$. Для построения рассматривается сначала случай, когда кратность $\bigcup_r (\theta \cap \delta_r)$ равна 1, затем общий случай.

Построение и доказательство громоздки и проводятся с помощью дополнительных индуктивных предположений технического характера.

Для доказательства леммы 2 мы выбираем число ε' так, чтобы оно было меньше половины числа Лебега для данного покрытия $Y = \bigcup \Delta_i$, и выбираем для Y ε' -покрытие $\bigcup \Delta'_r$ кратности $\leq n + 1$ так, что $f^{-1}(\Delta'_r)$ есть окрестность диаметра $< \varepsilon'$ для некоторого элемента $\xi_r \in X^f$. Каждый невырождающийся элемент $\eta_r \in Y^\psi$ является суммой простых дуг l_{i_v} , имеющих общий конец $y_r = f(\xi_r)$, $l_{i_v} \setminus y_r \subset E \cap (\Delta_{i_v} \cup \Delta'_i)$, если $\Delta_{i_v} \cap \Delta'_r \neq \Lambda$ и ξ_{i_v} содержится в ε' -окрестности $f^{-1}(l_{i_v})$; $\delta_r \subset \Delta'_r \cup \bigcup_v \tau_{r i_v}$, где трубки $\tau_{r i_v}$ строятся так же, как для леммы 1. Построение выполняется в каждом Δ_i сначала для Δ'_i , пересекающегося с $\Delta'_i \supset f(\xi_i)$, затем, последовательно, — для Δ'_r , пересекающегося с некоторым Δ_p , для которого построение выполнено.

Для доказательства теоремы 1 легко показать, что если Y — многообразие, то простую дугу, лежащую в E , можно строить так, что она имеет сколь угодно малые окрестности, гомеоморфные шару. Все трубки τ в леммах 1 и 2 также гомеоморфны шару. Мы показываем, что в этом случае отображения φ и ψ можно осуществить как ε -сдвиги Y на себя (для φ , например, это делается индукцией по m на основании того, что можно гомеоморфно отобразить малую окрестность θ на себя так, что θ переходит в π).

Выбираем число ε и сходящийся ряд $\varepsilon = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k$. Выбрав произвольное ε_0 -покрытие Y и применяя последовательно леммы 1 и 2, мы строим последовательность непрерывных отображений;

$$\begin{aligned} f_{2k-1} &= \varphi_k \psi_{k-1} \varphi_{k-1} \dots \psi_1 \varphi_1 f; \\ f_{2k} &= \psi_k \varphi_k \psi_{k-1} \dots \psi_1 \varphi_1 f. \end{aligned}$$

Отображение f_{2k+1} и покрытие $Y = \bigcup_j \Delta_{2k+1, j}$ строятся применением леммы 1 к отображению f_{2k} и покрытию $Y = \bigcup_k \psi_k(\Delta_{2k, i})$, причем

$\text{diam } \Delta_{2k, i} < 2\varepsilon_{k-1}$ $\text{diam } \psi_k(\Delta_{2k, i}) < \varepsilon_k$. Отображение же $f_{2(k+1)}$ строится применением леммы 2 к отображению f_{2k+1} и покрытию $Y = \bigcup \varphi_{k+1}(\Delta_{2k+1, j})$, причем $\text{diam } \Delta_{2k+1, j} < 2\varepsilon_k$ и $\text{diam } \varphi_{k+1}(\Delta_{2k+1, j}) < \varepsilon_k$. Отображения φ_k и ψ_k являются ε_k -сдвигами Y на себя. Поэтому последовательность отображений f_m равномерно сходится к непрерывному отображению F континуума X на многообразие Y . Положив $= \lim_{k \rightarrow \infty} \varphi_k \psi_k \dots \varphi_1 \psi_1$, получим

$$F = \Phi f.$$

мы показываем, что отображение F монотонно-открыто.

Следствие 1. *Существует монотонно-открытое отображение n -мерного куба C_p на q -мерный куб C_q , $q > p \geq 3$.*

Достаточно рассмотреть случаи $p=3$, $q=4$, так как общий случай к нему сводится. В ^(3, 4) мы построили монотонное неприводимое отображение f трехмерного куба C_3 на четырехмерный C_4 . Легко показать, что для отображения f множество кратных точек $C_4 \setminus E$ (типа F_σ) имеет размерность 2, следовательно, E связно в каждой области, и условия теоремы 1 удовлетворяются, следовательно, существует ε -сдвиг Φ куба на себя такой, что Φf есть монотонно-открытое отображение куба C_3 на куб C_4 .

Для доказательства теоремы 2 мы строим непрерывное разбиение Y^Φ , также последовательно применяя леммы 1 и 2. Легко показать, что все элементы непрерывного разбиения Y^Φ — одномерные континуумы. Следовательно,

$$\dim \Phi(Y) \geq \dim Y - 1.$$

Теорема 2 верна также в случае, когда, $n = \infty$; кратности покрытий в этом случае растут до бесконечности.

Применяя теорему 2 к построенному нами примеру монотонного неприводимого отображения куба на континуум, в окрестности любой точки которого содержится топологически гильбертовский параллелепипед (5), получим:

Следствие 2. *Существует монотонно-открытое отображение n -мерного куба на континуум, в любой окрестности любой точки которого содержится топологически гильбертовский параллелепипед.*

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. D. Anderson, Bull. Am. Math. Soc., **59**, 3, 243 (1953). ² R. D. Anderson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **42**, 6, 347 (1956). ³ Л. В. Келдыш, Матем. сборн., **33**, 2, 129 (1957). ⁴ Л. В. Келдыш, ДАН, **103**, № 6, 957 (1955). ⁵ Л. В. Келдыш, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **38**, 72 (1951).

Член-корреспондент АН СССР Д. Е. МЕНЬШОВ

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИЯХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОГО РЯДА

Возьмем ряд

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n(x), \quad (1)$$

члены которого являются измеримыми функциями, конечными почти всюду на некотором сегменте $[a, b]$. Положим

$$Q_n(x) = \sum_{\nu=0}^n u_{\nu}(x) \quad (2)$$

и введем следующее определение.

Определение 1. Функцию $\varphi(x) \equiv \varphi(x, E)$, определенную почти всюду на некотором множестве $E \subset [a, b]$ * положительной меры, мы будем называть предельной функцией ряда (1), если существует такая возрастающая последовательность натуральных чисел ρ_k , $k = 1, 2, \dots$, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} Q_{\rho_k}(x) = \varphi(x) \quad (3)$$

почти всюду на E **.

Целью настоящей заметки является изучение множества всех предельных функций произвольного тригонометрического ряда

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx). \quad (4)$$

Возьмем множество $M = \{\varphi(x, E)\}$ измеримых функций $\varphi(x, E)$, каждая из которых определена на некотором множестве $E \subset [-\pi, \pi]$ положительной меры. (Множества E могут быть различными для различных функций $\varphi(x, E) \in M$). Можно получить необходимое и достаточное условие для того, чтобы множество M было множеством всех предельных функций некоторого тригонометрического ряда. Чтобы формулировать это условие, введем некоторые определения.

Определение 2. Возьмем последовательность функций

$$\varphi_n(x, E_n) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (5)$$

* Когда мы говорим, что измеримая функция определена почти всюду на некотором измеримом множестве, то мы не исключаем возможности того, что эта функция равна $+\infty$ или $-\infty$ на множествах положительной меры.

** Из этого определения следует утверждение:

Если $\varphi(x, E)$ есть предельная функция ряда (1) и если $E' \subset E$, $\text{mes } E' > 0$, $\varphi(x, E') = \varphi(x, E)$ почти всюду на E' , то $\varphi(x, E')$ также есть предельная функция ряда (1).

При этом, если E' не совпадает с E , то мы будем рассматривать $\varphi(x, E)$ и $\varphi(x, E')$ как различные функции.

каждая из которых определена почти всюду на соответствующем множестве E_n . Положим

$$E = \lim_{n \rightarrow \infty} E_n \quad (6)$$

предположим, что множество E и некоторое другое множество E' удовлетворяют условиям

$$\text{mes } E > 0, \quad \text{mes } E' > 0, \quad \text{mes } (E' - E) = 0. \quad (7)$$

Мы скажем, что функция $\varphi(x, E')$, определенная почти всюду на множестве E' , есть предельный элемент в широком смысле последовательности (5), если

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(x, E_n) = \varphi(x, E') \quad (8)$$

почти всюду на $E' *$.

Легко видеть, что предельный элемент в широком смысле последовательности (5) определяется неоднозначно. В самом деле, если $\varphi(x, E)$ есть предельный элемент в широком смысле последовательности (5) и $\text{mes } E'' > 0$, $\text{mes } (E'' - E') = 0$, то функция $\varphi(x, E'')$, равная $\varphi(x, E')$ почти всюду на E'' , также будет предельным элементом в широком смысле последовательности (5).

Определение 3. Возьмем какое-нибудь множество $M = \{\varphi(x, E)\}$ функций $\varphi(x, E)$, каждая из которых определена на соответствующем множестве E , $\text{mes } E > 0$. Мы будем называть функцию $f(x, E')$, определенную почти всюду на множестве E' положительной меры, предельным элементом в широком смысле множества M , если существует последовательность функций $\varphi_n(x, E_n)$, принадлежащих множеству M , для которой $f(x, E')$ есть предельный элемент в широком смысле.

В этом определении функции $\varphi_n(x, E_n)$ не обязательно должны быть различны для различных n . В таком случае, как легко показать, любая функция $\varphi(x, E)$ множества $M = \{\varphi(x, E)\}$ есть предельный элемент в широком смысле этого множества.

Определение 4. Пусть множество $M = \{\varphi(x, E)\}$ удовлетворяет тем же условиям, как в определении 3. Мы будем называть это множество замкнутым в узком смысле, если оно содержит все свои предельные элементы в широком смысле.

Справедлива следующая теорема:

Теорема 1. Пусть $M = \{\varphi(x, E)\}$ есть множество измеримых функций, каждая из которых определена почти всюду на некотором множестве E положительной меры, лежащем на $[-\pi, \pi]$.

Для того чтобы M было множеством всех предельных функций тригонометрического ряда (4), необходимо и достаточно, чтобы это множество было замкнутым в узком смысле.

Первая часть теоремы 1, т. е. необходимость условия, входящего в ее формулировку, может быть получена из следующей теоремы:

Теорема 2. Пусть члены ряда (1) измеримы и конечны почти всюду на некотором сегменте $[a, b]$ и пусть $F(x)$ и $G(x)$ являются, соответственно, верхним и нижним пределами по мере на $[a, b]$ этого ряда *.

* Имеет смысл говорить о пределе функции $\varphi_n(x, E_n)$ при $n \rightarrow \infty$ почти всюду на E' , так как на основании (6) и (7) в любой точке $x \in E'$, кроме, быть может, множества меры нуль, функция $\varphi_n(x, E_n)$ определена для всех достаточно больших значений n . Ясно, в каком смысле надо понимать равенство (8), если $\varphi_n(x, E_n)$ принимает значения $+\infty$ или $-\infty$ ($\varphi(x, E')$ также может принимать значения $+\infty$ или $-\infty$).

** Определение верхнего и нижнего пределов по мере на $[a, b]$ ряда (1) дано в (1) (определение 5, стр. 779). См. также (2), § 1, стр. 4.

Тогда множество $M = \{\varphi(x, E)\}$ всех предельных функций ряда (1) удовлетворяет следующим условиям:

- α) M замкнуто в узком смысле;
- β) если $\varphi(x, E) \in M$, то $\varphi(x, E)$ измерима на E и

$$G(x) \leq \varphi(x, E) \leq F(x)$$

почти всюду на этом множестве;

- γ) если $\varphi(x, E) \in M$ и если

$$E_0 = E + E[F(x) = G(x)]^*,$$

то функция $\varphi_0(x, E_0)$, определяемая из равенства

$$\varphi_0(x, E_0) = \begin{cases} \varphi(x, E) & (x \in E), \\ F(x) & (x \in E_0 - E), \end{cases} \quad (9)$$

также принадлежит множеству M^{**} .

Вторая часть теоремы 1, т. е. достаточность содержащегося в ней условия, получается из следующей теоремы:

Теорема 3. Пусть $M = \{\varphi(x, E)\}$ есть непустое множество функций $\varphi(x, E)$, каждая из которых определена на соответствующем множестве E , причем

$$\text{mes } E > 0, \quad E \subset [-\pi, \pi].$$

Предположим, что множество M удовлетворяет условиям α, β и γ теоремы 2, где $F(x)$ и $G(x)$ являются измеримыми функциями, определенными почти всюду на $[-\pi, \pi]$ и удовлетворяющими неравенству

$$G(x) \leq F(x)$$

почти всюду на этом сегменте***.

В таком случае существует тригонометрический ряд (4), обладающий следующими свойствами:

- 1) M есть множество всех предельных функций ряда (4);
- 2) $F(x)$ и $G(x)$ являются, соответственно, верхним и нижним пределами по мере на $[-\pi, \pi]$ ряда (4);
- 3) $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0, \lim_{n \rightarrow \infty} b_n = 0$.

Теоремы 2, 3, 4 и 5 в ⁽¹⁾ получаются как следствия из теорем, формулированных в настоящей заметке.

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Меньшов, ДАН, 106, № 5, 777 (1956). ² Д. Меньшов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 32, 3 (1950).

* Мы обозначаем через $E[F(x) = G(x)]$ множество всех точек x на $[a, b]$, в которых $F(x) = G(x)$.

** В равенстве (9) мы определяем функции $\varphi(x, E)$ и $F(x)$ произвольным образом на множестве меры нуль, где они первоначально не были определены.

*** Мы предполагаем, что условия α, β и γ формулируются для сегмента $[a, b] = [-\pi, \pi]$.

В. Ф. МЯЧИН

О СИСТЕМАХ ДВУХ УРАВНЕНИЙ БРИО И БУКЭ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 12 XI 1956)

1. Рассмотрим систему двух дифференциальных уравнений (вообще говоря, в комплексной области)

$$x \frac{dy_s}{dx} = p_{s1}y_1 + p_{s2}y_2 + F_s(y_1, y_2, x) \quad (s = 1, 2), \quad (1)$$

где p_{sj} —некоторые постоянные; F_s —голоморфные функции от всех своих аргументов в окрестности точки $x = y_1 = y_2 = 0$, уничтожающиеся вместе со своими частными производными первого порядка по y_1 и y_2 в этой точке. Поставим следующие начальные условия:

$$y_s \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow 0 \quad (s = 1, 2). \quad (2)$$

Здесь предполагается, что x стремится к 0 таким образом, что $\arg x$ остается ограниченным.

Еще Пикар ⁽¹⁾ показал, что, если корни уравнения

$$\begin{vmatrix} p_{11} - \lambda & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

которые мы обозначим через λ_1, λ_2) не являются целыми положительными числами, то система (1) всегда имеет единственное голоморфное решение, обладающее свойством (2); если же корни уравнения (3) являются простыми и не будучи целыми положительными, не допускают ни одного соотношения вида

$$m + m_1\lambda_1 + m_2\lambda_2 = \lambda_j \quad (j = 1, 2), \quad (4)$$

где m, m_1, m_2 —неотрицательные целые числа, сумма которых ≥ 2 , то наша система имеет некоторое семейство решений, обладающих свойством (2), которые в зависимости от того, имеют ли один или оба корня положительные вещественные части, представляются в виде рядов, расположенных по целым положительным степеням переменных x, x^{λ_1} (или $x, x^{\lambda_1}, x^{\lambda_2}$), равномерно сходящихся при достаточно малых значениях этих переменных, содержащих соответственно одну или две произвольные постоянные. При этом указанные выше голоморфные решения получаются из этих рядов, если произвольные постоянные положить равными нулю.

Случаи же, когда корни уравнения (3) являются целыми положительными, или, не будучи таковыми, допускают соотношения типа (4), или, наконец, оказываются кратными (так называемые «сомнительные» случаи), Пикар рассматривает в предположении, что функции F_s не зависят явно от x ; при этом он показывает, что система (1) имеет семейство решений, представляющих, вообще говоря, ряды по целым положительным степеням переменных

$$x \text{ и } z \equiv x \ln x, \quad (5)$$

равномерно сходящиеся при достаточно малых значениях этих переменных и содержащие, как правило, только одну произвольную постоянную, независимо от того, имеют ли один или оба корня уравнения (3) для системы (1) положительные вещественные части. Кроме того, Пикар ничего не говорит о том, что при некоторых условиях, наложенных на функции F_s , в построенных им решениях могут содержаться голоморфные. Вопросом существования в сомнительных случаях голоморфных решений частично занимались Н. П. Еругин ⁽²⁾ и Басс ⁽³⁾.

2. В нашей работе ставятся следующие задачи:

1) Изучить структуру решений системы (1), удовлетворяющих условиям (2) в окрестности точки $x = 0$, рассмотрев все логически возможные случаи, определяемые свойствами корней уравнения (3).

2) Выяснить условия, при которых в сомнительных случаях существуют голоморфные решения.

3. Имеет место следующая теорема. Если в системе (1) функции $F_s(y_1, y_2, x)$ уничтожаются вместе со своими частными производными первого порядка по y_1, y_2 в точке $x = y_1 = y_2 = 0$, то при любых предположениях относительно корней уравнения (3) эта система имеет семейство решений, обладающих свойством

$$y_1 \rightarrow 0, \quad y_2 \rightarrow 0,$$

когда $x \rightarrow 0$ по некоторой кривой L , на которой аргумент x остается конечным. Это семейство содержит одну или две произвольные постоянные в зависимости от того, один или оба корня уравнения (3) обладают положительными вещественными частями. В зависимости от свойств этих корней (которые мы обозначим λ_1, λ_2) построенное семейство решений может быть представлено одним из следующих рядов, равномерно сходящихся при достаточно малых значениях $|x|$ и при любых значениях произвольных постоянных. (Для простоты предполагаем, что линейная часть в системе (1) имеет канонический вид.)

1) $\operatorname{Re} \lambda_2 \leq 0 < \operatorname{Re} \lambda_1$; λ_1 не является целым положительным. Тогда система

$$x \frac{dy_s}{dx} = \lambda_s y_s + F_s(y_1, y_2, x) \quad (s = 1, 2) \quad (6)$$

имеет решение вида

$$y_s = \sum_{m+m_1=1}^{\infty} a_s^{(m, m_1)} x^m (x^{\lambda_1})^{m_1} \quad (s = 1, 2),$$

где $a_1^{(0, 1)} \equiv a$ — произвольная постоянная. Если положим $a = 0$, то получим единственное голоморфное решение.

2) $\operatorname{Re} \lambda_2 \leq 0 < \operatorname{Re} \lambda_1$; λ_1 — целое положительное. Тогда

$$y_s = \sum_{m+m_1=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1)} x^m (x^{\lambda_1} \log x)^{m_1} \quad (s = 1, 2),$$

где $c_1^{(\lambda_1, 0)} \equiv c$ — произвольная постоянная. Если коэффициент $c_1^{(0, 1)}$ окажется равным нулю, то этими рядами определится голоморфное решение, содержащее произвольную постоянную c ; в противном случае голоморфных решений не существует.

3) $0 < \operatorname{Re} \lambda_1 \leq \operatorname{Re} \lambda_2$; оба корня не являются целыми положительными и не допускают ни одного соотношения вида

$$m + m_1 \lambda_1 = \lambda_2, \quad (7)$$

где m, m_1 — неотрицательные числа, подчиненные условию $m + m_1 \geq 2$.

огда

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} a_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^{\lambda_1})^{m_1} (x^{\lambda_2})^{m_2} \quad (s=1, 2),$$

е $a_1^{(0, 1, 0)} \equiv a_1$ и $a_2^{(0, 0, 1)} \equiv a_2$ — произвольные постоянные. Если эти постоянные положим равными нулю, то получим единственное голоморфное решение.

4) $0 < \operatorname{Re} \lambda_1 \leq \operatorname{Re} \lambda_2$; λ_1 — целое положительное число, а λ_2 таковым является. Тогда

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^{\lambda_1} \log x)^{m_1} (x^{\lambda_2})^{m_2} \quad (s=1, 2),$$

е $c_1^{(\lambda_1, 0, 0)} \equiv c_1$ и $c_2^{(0, 0, 1)} \equiv c_2$ — произвольные постоянные. Если коэффициент $c_1^{(0, 1, 0)}$ окажется равным нулю, то, положив $c_2 = 0$, мы получим семейство голоморфных решений, содержащих одну произвольную постоянную; если же $c_1^{(0, 1, 0)} \neq 0$, то голоморфных решений не существует.

5) $\lambda_1 \leq \lambda_2$ и оба корня являются целыми положительными. Тогда

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^{\lambda_1} \log x)^{m_1} [x^{\lambda_2} (\log x)^{\mu_1+1}]^{m_2},$$

е $c_1^{(\lambda_1, 0, 0)} \equiv c_1$ и $c_2^{(\lambda_2, 0, 0)} \equiv c_2$ — произвольные постоянные; μ_1 — целая часть дроби λ_2/λ_1 . Если коэффициенты $c_1^{(0, 1, 0)}$ и $c_2^{(0, 0, 1)}$ окажутся равными нулю, то эти ряды определяют голоморфное решение, содержащее произвольные постоянные; если же хоть один из названных коэффициентов не равен нулю, то голоморфных решений не существует.

6) $0 < \operatorname{Re} \lambda_1 \leq \operatorname{Re} \lambda_2$; λ_1 не является целым положительным, но соотношения (7) выполняются не менее двух раз. Тогда решение системы (6) может быть представлено такими же рядами, что и в случае 5), с теми же значениями произвольных постоянных c_1, c_2 ; но здесь, в отличие от предыдущего случая, при λ_2 нецелом всегда существует единственное голоморфное решение, которое получается из указанных рядов, если обе постоянные приравнять нулю, а при целом λ_2 либо существует семейство голоморфных решений с одной произвольной постоянной, либо таких решений не имеется.

7) $0 < \operatorname{Re} \lambda_1 \leq \operatorname{Re} \lambda_2$; λ_1 нецелое, а соотношение (7) выполняется лишь один раз. Тогда

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^{\lambda_1})^{m_1} (x^{\lambda_2} \log x)^{m_2} \quad (s=1, 2),$$

е $c_1^{(0, 1, 0)} \equiv c_1$ и $c_2^{(\lambda_2, 0, 0)} \equiv c_2$ — произвольные постоянные. По вопросу существования голоморфных решений справедливо замечание, сделанное в конце пункта 6.

8) Уравнение (3) имеет кратный корень с простым элементарным делителем; $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$, $\operatorname{Re} \lambda > 0$. Тогда при λ нецелом система

$$x \frac{dy_s}{dx} = \lambda y_s + F_s(y_1, y_2, x) \quad (s=1, 2)$$

имеет решение вида

$$y_s = \sum_{m+n=1}^{\infty} c_s^{(m, n)} x^m (x^\lambda)^n \quad (s=1, 2),$$

где $c_1^{(0,1)} \equiv c_1$ и $c_2^{(0,1)} \equiv c_2$ — произвольные постоянные, а при целом λ — решение вида

$$y_s = \sum_{m+n=1}^{\infty} c_s^{(m,n)} x^m (x^\lambda \log x)^n,$$

произвольными постоянными будут $c_1^{(\lambda,0)} \equiv c_1$ и $c_2^{(\lambda,0)} \equiv c_2$. В первом случае всегда существует единственное голоморфное решение, которое получается, если c_1 и c_2 приравнять нулю; во втором случае оно существует только если оба коэффициента $c_1^{(0,1)}$ и $c_2^{(0,1)}$ окажутся равными нулю и содержит две произвольные постоянные.

9) Уравнение (3) имеет кратный корень с непростым элементарным делителем; $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$, $\operatorname{Re} \lambda > 0$, λ нецелое. Тогда система

$$x \frac{dy_1}{dx} = \lambda y_1 + F_1(y_1, y_2, x),$$

$$x \frac{dy_2}{dx} = \lambda y_2 + y_1 + F_2(y_1, y_2, x)$$

имеет решение вида

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^\lambda)^{m_1} (x^\lambda \log x)^{m_2} \quad (s = 1, 2),$$

где произвольные постоянные

$$c_1^{(0,1,0)} \equiv c_1, \quad c_1^{(0,0,1)} = 0, \quad c_2^{(0,1,0)} \equiv c_2, \quad c_2^{(0,0,1)} = c_1.$$

Если c_1 и c_2 приравняем нулю, то получим единственное голоморфное решение.

10) Уравнение (3) имеет кратный корень λ с непростым элементарным делителем, равным целому положительному числу. Тогда

$$y_s = \sum_{m+m_1+m_2=1}^{\infty} c_s^{(m, m_1, m_2)} x^m (x^\lambda \log x)^{m_1} (x^\lambda \log^2 x)^{m_2} \quad (s = 1, 2);$$

произвольными постоянными будут $c_1^{(\lambda,0,0)} \equiv c_1$ и $c_2^{(\lambda,0,0)} \equiv c_2$. Но если в этом случае существует голоморфное решение, то оно содержит лишь одну произвольную постоянную.

Институт теоретической астрономии
Академии наук СССР

Поступило
30 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Picard, *Traité d'analyse*, 3, 1928. ² Н. П. Еругин, *Прикл. матем. и мех.*, 16, в. 4 (1952). ³ R. W. B. Ass, *Am. J. Math.*, 77, № 4 (1955).

Л. Д. НИКОЛЕНКО

НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ НЕКОЛЕБАТЕЛЬНОСТИ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 XII 1956)

В данной заметке в известном смысле обобщаются результаты, полученные в статье (1) для дифференциального уравнения второго порядка, на дифференциальное уравнение четвертого порядка

$$\frac{d^4 y}{dx^4} + \frac{d}{dx} [a(x) y'] + b(x) y = 0, \quad x_0 \leq x < \infty \quad (1)$$

функции $a(x)$ и $b(x)$ предполагаются вещественными и непрерывными при $x \geq x_0$.

Следуя Стернбергу (2), будем называть уравнение четвертого порядка неколебательным, если, начиная с некоторого достаточно большого x , любое нетривиальное решение его имеет при $x \geq x_0$ не более одного двойного нуля. Соответственно, уравнение четвертого порядка будем называть колебательным, если при любом конечном x_0 существует тривиальное решение этого уравнения, имеющее при $x \geq x_0$ более одного двойного нуля. Точку $x = x_1$ называют двойным нулем решения $y(x)$, если $y(x_1) = y'(x_1) = 0$.

При получении формулируемых ниже критериев неколебательности уравнения (1) используется лемма, аналогичная теореме сравнения турма для дифференциального уравнения второго порядка.

Лемма 1. Если $a_1(x) \leq a_2(x)$, $b_1(x) \geq b_2(x)$, начиная с некоторого достаточно большого x , то из неколебательности уравнения

$$\frac{d^4 y}{dy^4} + \frac{d}{dx} [a_2(x) y'] + b_2(x) y = 0$$

следует неколебательность уравнения

$$\frac{d^4 y}{dx^4} + \frac{d}{dx} [a_1(x) y'] + b_1(x) y = 0.$$

Доказательство леммы основывается на критерии Стернберга (2).

Из леммы 1 непосредственно вытекает следующий простой критерий неколебательности уравнения (1):

Если, начиная с некоторого достаточно большого x , $a(x) \leq 0$, $b(x) \geq 0$, уравнение (1) неколебательно.

Известно, что дифференциальное уравнение $y'' + \frac{\alpha}{x^2} y = 0$ колебательно при $\alpha > 1/4$ и неколебательно при $\alpha \leq 1/4$; поэтому в статье (1) при исследовании колебательности дифференциального уравнения второго порядка в качестве уравнения сравнения было взято уравнение

$$y'' + \frac{1}{4x^2} y = 0.$$

Исследование уравнения четвертого порядка

$$\frac{d^4 y}{dx^4} + \frac{d}{dx} \left(\frac{\alpha}{x^2} y' \right) + \frac{\beta}{x^4} y = 0$$

показывает, что это уравнение неколебательно при $\beta \geq \omega(\alpha)$ и колебательно при $\beta < \omega(\alpha)$, где

$$\omega(\alpha) = \frac{9}{4}\alpha - \frac{9}{16} \quad \text{при } \alpha \leq \frac{5}{2}; \quad \omega(\alpha) = \frac{1}{4}(\alpha + 2)^2 \quad \text{при } \alpha \geq \frac{5}{2}.$$

В связи с этим при исследовании колебательности уравнения (1) в качестве уравнения сравнения возьмем дифференциальное уравнение

$$\frac{d^4 y}{dx^4} + \frac{d}{dx} \left(\frac{\alpha}{x^2} \frac{dy}{dx} \right) + \frac{\omega(\alpha)}{x^4} y = 0, \quad (2)$$

неколебательное при любом конечном α .

В соответствии с леммой 1, имеет место следующий критерий неколебательности уравнения (1).

Теорема 1. Если существует такое α , при котором $a(x) \leq \alpha/x^2$, $b(x) \geq \omega(\alpha)/x^4$, начиная с некоторого достаточно большого x , то уравнение (1) неколебательно.

Для установления более тонкого критерия неколебательности уравнения (1) нами рассмотрено уравнение

$$\frac{d^4 y}{dx^4} + \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{\alpha}{x^2} + \varphi(x) \right) y' \right] + \left[\frac{\omega(\alpha)}{x^4} + \psi(x) \right] y = 0. \quad (3)$$

Если

$$\int^{\infty} x \ln x |\varphi(x)| dx < \infty, \quad \int^{\infty} x^3 \ln x |\psi(x)| dx < \infty, \quad (4)$$

то, как показывает исследование асимптотического поведения решений дифференциального уравнения (3), это уравнение неколебательно при $\alpha \neq \frac{5}{2}$. Положим далее

$$\varphi(x) = \max \left\{ a(x) - \frac{\alpha}{x^2}, 0 \right\}, \quad \psi(x) = \min \left\{ b(x) - \frac{\omega(\alpha)}{x^4}, 0 \right\}. \quad (5)$$

Если эти функции удовлетворяют условиям (4), то при $\alpha \neq \frac{5}{2}$ дифференциальное уравнение (3) неколебательно, а следовательно, в соответствии с леммой 1, неколебательно и уравнение (1), так как для функций $\varphi(x)$ и $\psi(x)$, определяемых формулами (5), имеют место неравенства

$$a(x) \leq \frac{\alpha}{x^2} + \varphi(x), \quad b(x) \geq \frac{\omega(\alpha)}{x^4} + \psi(x).$$

Мы приходим, таким образом, к следующему критерию неколебательности уравнения (1).

Теорема 2. Если при некотором конечном $\alpha \neq \frac{5}{2}$

$$\int^{\infty} x \ln x \max \left\{ a(x) - \frac{\alpha}{x^2}, 0 \right\} dx < \infty,$$

$$\int^{\infty} x^3 \ln x \left| \min \left\{ b(x) - \frac{\omega(\alpha)}{x^4}, 0 \right\} \right| dx < \infty,$$

то уравнение (1) неколебательно.

Примечание. Дифференциальное уравнение (1) неколебательно
 кже, если

$$\int_0^{\infty} x \ln^3 x \max \left\{ a(x) - \frac{5}{2x^2}, 0 \right\} dx < \infty,$$

$$\int_0^{\infty} x^3 \ln^3 x \left| \min \left\{ b(x) - \frac{81}{16x^4}, 0 \right\} \right| dx < \infty$$

тот критерий соответствует случаю $\alpha = 5/2$).

Институт математики
 Академии наук УССР

Поступило
 4 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Д. Николенко, Укр. матем. журн., 7, 127 (1955). ² R. Sternberg,
 Duke Math. J., 19, 311 (1952).

В. С. РОГОЖИН

ОДИН КЛАСС БЕСКОНЕЧНЫХ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. А. Фоком 12 XII 1956)

В настоящем сообщении исследуются бесконечные системы линейных уравнений с неизвестными x_k :

$$x_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_{n-k} x_k + b_n \quad (n = \dots, -2, -1, 0, 1, \dots), \quad (1)$$

$$x_n = \sum_{k=0}^{\infty} a_{n-k} x_k + b_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (2)$$

В основу исследования положим аналогию между этими системами и интегральными уравнениями

$$y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x-s) y(s) ds + f(x); \quad (3)$$

$$y(x) = \int_0^{\infty} K(x-s) y(s) ds + f(x), \quad x > 0. \quad (4)$$

§ 1. Рассмотрим последовательности $\{a_n\}$ ($n = \dots, -1, 0, 1, \dots$), для которых $R = \overline{\lim}_n \sqrt[n]{|a_n|}^{-1} \neq 0$, $r = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|a_{-n}|} \neq \infty$.

а) В случае $R > r$ поставим в соответствие последовательности $\{a_n\}$ ряд Лорана $\sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k z^k$, представляющий регулярную в кольце $r < |z| < R$ функцию. Условимся называть последовательность $\{a_n\}$ и функцию $A(z)$ трансформациями Лорана, первую — обратной трансформацией, вторую — прямой. Коротко это соответствие обозначим символом $a_n \rightarrow A(z)$.

Ясно, что $a_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=r} \frac{A(z) dz}{z^{n+1}}$, $r < \rho < R$ ($n = \dots, -1, 0, 1, \dots$).

б) В случае $R < r$ будем рассматривать обобщенные трансформации $A^+(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$, $A^-(z) = \sum_{k=-\infty}^{-1} a_k z^k$. Тогда a_n выражается через $A^+(z)$

$A^-(z)$ по формуле

$$a_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=\rho_1} \frac{A^+(z)}{z^{n+1}} dz + \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=\rho_2} \frac{A^-(z)}{z^{n+1}} dz \quad (\rho_1 < R, \rho_2 > r).$$

Из элементарных свойств разложений Лорана вытекают следующие теоремы.

Теорема 1. Если $a_n \rightarrow A(z)$, $b_n \rightarrow B(z)$ и существует кольцо, где $A(z)$ и $B(z)$ одновременно регулярные функции, то $\sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k b_{n-k} \rightarrow A(z) B(z)$.

Эта теорема аналогична формуле свертки в теории преобразований Фурье.

Теорема 2. Пусть $A(z)$ регулярна в кольце $r_a < |z| < R_a$, $B(z)$ регулярна в кольце $r_b < |z| < R_b$ ($r_b > R_a$) и для всех $n = \dots, -1, 0, 1, \dots$ выполняются равенства

$$\frac{1}{i} \int_{|z|=\rho_1} \frac{A(z) dz}{z^{n+1}} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=\rho_2} \frac{B(z) dz}{z^{n+1}} \quad (r_a < \rho_1 < R_a, r_b < \rho_2 < R_b).$$

При этих условиях $A(z)$ и $B(z)$ аналитически продолжаются в кольцо $r_a < |z| < R_b$ и в этом кольце $A(z) = B(z)$.

Эта теорема аналогична «общей теореме» ((1), стр. 329), применяемой в теории преобразований Фурье для перехода от интегральных уравнений типа свертки к задачам теории функций комплексного переменного.

§ 2. Рассмотрим однородную систему (1), предположив, что a_n обладает трансформацией $A(z)$, регулярной в кольце $r < |z| < R$, и будем искать решение x_n , удовлетворяющее условиям

$$\left[\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|x_n|} \right]^{-1} = R_0 > r, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|x_{-n}|} = r_0 < R.$$

Поступая аналогично тому, как это делалось в (1) при решении интегрального уравнения (3), и используя теоремы 1 и 2 вместо формулы свертки и «общей теоремы», получаем, что неизвестные x_k будут коэффициентами разложений функций $X^+(z) = \sum_{k=0}^{\infty} x_k z^k$ и $X^-(z) = \sum_{k=-\infty}^{-1} x_k z^k$,

удовлетворяющих в кольце $r < |z| < R$, которое мы будем обозначать условиями:

1) $X^+(z) [1 - A(z)]$, $X^-(z) [1 - A(z)]$ регулярны в D ;

2) $X^+(z) [1 - A(z)] = -X^-(z) [1 - A(z)]$ в D .

Значит, $X^+(z)$ и $X^-(z)$ регулярны в D всюду, кроме, быть может, точек функции $1 - A(z)$, и в этом кольце $X^+(z) = -X^-(z)$. Неизвестные x_n вычисляются теперь так:

$$\begin{aligned} x_n &= \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=r+\varepsilon} \frac{X^+(z)}{z^{n+1}} dz + \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=R-\varepsilon} \frac{X^-(z)}{z^{n+1}} dz = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{X^+(z)}{z^{n+1}} dz = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{X^+(z) (1 - A(z))}{z^{n+1}} \frac{dz}{1 - A(z)} = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{X^+(z) (1 - A(z))}{z^{n+1}} \sum_{k=1}^N \sum_{p=1}^{v_k} \frac{A_{kp} dz}{(z - z_k)^p}. \end{aligned}$$

Здесь L состоит из двух окружностей: $|z| = r + \varepsilon$ и $|z| = R - \varepsilon$, а ε достаточно мало.

Таким образом, для x_n получается выражение

$$x_n = \frac{c_1}{z_k^{n+1}} + \frac{c_2(n+1)}{z_k^{n+2}} + \dots + \frac{c_{v_k}(n+1) \dots (n+v_k-1)}{z_k^{n+v_k}}.$$

Здесь v_k — кратность нуля z_k функции $1 - A(z)$; N — число этих нулей в D .

Частное решение неоднородной системы (1) находим, переходя от системы (1) к ее трансформации Лорана: $X(z) = A(z)X(z) + B(z)$

($B(z) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} b_k z^k$). Неизвестные x_k найдутся как коэффициенты лорановского разложения функции $X(z) = \frac{B(z)}{1 - A(z)}$ в каком-либо кольце с центром в $z = 0$, не содержащем нулей функции $1 - A(z)$.

§ 3. Решение системы (2) будем проводить по аналогии с известными методами В. А. Фока (2) и Хопфа — Винера (3), применяемым в теории интегрального уравнения (4).

Рассмотрим сначала однородную систему (2). Предположим, что $A(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n z^n$ регулярна для $r < |z| < R$. Будем искать решение такое, что $[\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|x_n|}]^{-1} = R_0 > r$. Используя теоремы 1 и 2, по аналогии с методикой, предложенной в (2, 3), приходим к следующей задаче.

Найти функции $X^+(z)$ и $X^-(z)$, первая из которых регулярна для $|z| < R$, за исключением нулей функции $A(z) - 1$, где она может иметь полюсы порядка не выше, чем порядок соответствующего нуля функции $A(z) - 1$, а вторая регулярна для $|z| > r$ и обращается в нуль на бесконечности, если в кольце D выполняется соотношение

$$X^+(z)[A(z) - 1] = X^-(z).$$

Такую задачу, следуя Ф. Д. Гахову и Ю. И. Черскому (4), будем называть площадной задачей.

Можно показать, что совокупность решений этой задачи совпадает с решениями краевой задачи Римана * $X^+(t)[A(t) - 1] = X^-(t)$, условие которой задано на окружности $|z| = r - \varepsilon$, где ε столь мало, что в кольце $r < |z| < r + \varepsilon$ не нулей функции $A(z) - 1$. Не представляет труда и непосредственное решение площадной задачи методом, почти буквально совпадающим с методом решения задачи Римана. Оказывается, что совокупность решений площадной задачи действительно содержит такие функции $X^+(z)$, которые имеют полюсы в нулях разности $A(z) - 1$.

При решении неоднородной системы относительно свободных членов b_n следует предположить, что $[\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|b_n|}]^{-1} = R_1 \geq R$. Аналогично случаю однородной системы можно получить площадную задачу

$$X^+(z)[A(z) - 1] - X^-(z) = B(z) \quad (r < |z| < R),$$

где $X^+(z)$, $X^-(z)$, $A(z)$ имеют тот же смысл, что и раньше, а $B(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_n z^n$. Решение этой задачи также можно провести либо опираясь на решение задачи Римана, либо непосредственно.

* В статье (6) эта задача называется задачей Гильберта, однако это название исторически не оправдано (6).

Система (2), несколько иначе записанная, рассматривалась в работе [1], однако, как мы покажем, полное решение в этой* работе не было получено. Выше уже упоминалось, что площадная задача, соответствующая системе (2), эквивалентна задаче Римана при подходящем выборе контура. Если же за контур взять окружность, лежащую в кольце $0 < |z| < R$ и содержащую внутри себя нули функции $A(z) - 1$ ($G(z)$ обозначениях Я. Н. Фельда), то часть решений площадной задачи, следовательно, часть решений системы (2) будет потеряна. А именно, будут потеряны решения системы (2), отвечающие решениям $X^+(z)$, имеющим полюсы в нулях функции $A(z) - 1$, принадлежащих внутренности окружности, несущей краевое условие.

§ 4. Интегро-дифференциальное уравнение бесконечного порядка

$$\sum \alpha_k y^{(k)}(z) = \Phi(z) \quad \left(y^{(k)}(z) = \int_0^z y^{(k+1)}(t) dt \quad (k \leq 0), \quad y^{(0)} = y \right),$$

при разыскивать его решения в классе целых функций первого порядка

формального типа $y = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x_k z^k}{k!}$, приводится к системе (2). При этом предполагается, что $\Phi(z)$ также целая функция первого порядка нормального типа. Разностное уравнение с постоянными коэффициентами:

$$\alpha_s f(t+s) + \alpha_{s-1} f(t+s-1) + \dots + \alpha_0 f(t) = b(t) \quad (t = 0, 1, 2, \dots)$$

является частным случаем системы (2). $A(z)$ в этом случае многочлен.

В заключение отметим, что метод, использованный в данном сообщении, позволяет рассмотреть еще ряд типов бесконечных систем линейных алгебраических уравнений по аналогии с другими интегральными уравнениями типа свертки. В частности, исследованию этим методом поддаются «парные» бесконечные системы линейных алгебраических уравнений

$$x_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_{n-k} x_k + b_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

$$x_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \tilde{a}_{n-k} x_k + b_n \quad (n = -1, -2, \dots),$$

аналогичные парным интегральным уравнениям типа свертки, рассмотренным в работе (4).

Ростовский на Дону государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
11 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, 1948. ² В. А. Фок, Тем. сборн., 14(56), № 1—2, 3 (1944). ³ N. Wiener, E. Hopf, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl., 30—32, 696 (1931). ⁴ Ф. Д. Гахов, Ю. И. Черский, Зап. Казанск. гос. унив., 114, кн. 8, 21 (1954). ⁵ Ф. Д. Гахов, Изв. Казанск. физ.-матем. общ., 14, сер. 3, 75 (1949). ⁶ Я. И. Фельд, ДАН, 102, № 2, 257 (1954).

В. А. РОХЛИН и А. С. ШВАРЦ

О КОМБИНАТОРНОЙ ИНВАРИАНТНОСТИ КЛАССОВ ПОНТРЯГИНА

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 II 1957)

1. Формулировка основных результатов. В этой работе доказывается комбинаторная инвариантность приведенных классов Понтрягина p_{4k} , т. е. характеристических классов Понтрягина, рассматриваемых как классы слабых ∇ -гомологий. Работа тесно связана с работой ⁽¹⁾, на которую мы неоднократно будем ссылаться. Определение S^1 -триангуляции см. в ⁽²⁾. Если φ — непрерывное отображение, то через φ^* и φ_* обозначаются соответствующие гомоморфизмы групп ∇ - и Δ -гомологий.

Основная теорема. Пусть M_0^n, M_1^n — гладкие замкнутые многообразия, обладающие изоморфными S^1 -триангуляциями K_0, K_1 , и пусть $\varphi: M_0^n \rightarrow M_1^n$ — гомеоморфное отображение, определяемое некоторым изоморфизмом между K_0 и K_1 . Тогда $\varphi^*(p_{4k}(M_1^n)) = p_{4k}(M_0^n)$ ($k = 1, 2, \dots$).

В качестве следствия получаем:

Если гладкие замкнутые ориентируемые многообразия M_0^{4l}, M_1^{4l} обладают изоморфными S^1 -триангуляциями, то при надлежащей ориентации они имеют одинаковые числа Понтрягина.

Как известно, два симплициальных комплекса называются комбинаторно эквивалентными, если они обладают изоморфными подразделениями. Назовем две триангуляции одного и того же полиэдра строго эквивалентными, если существуют такие их изоморфные подразделения и такой изоморфизм между этими подразделениями, что соответствующий гомеоморфизм полиэдра гомотопен тождественному. Например, как это следует из результатов Уайтхеда ⁽²⁾, всякие две S^1 -триангуляции гладкого замкнутого многообразия строго эквивалентны. Согласно так называемой «основной гипотезе комбинаторной топологии» всякие две триангуляции одного и того же полиэдра комбинаторно эквивалентны. Эта гипотеза еще усилится, если заменить комбинаторную эквивалентность строгой. Из нашей основной теоремы сразу следует:

Если верна основная гипотеза комбинаторной топологии, то числа Понтрягина топологически инвариантны. Если верна усиленная основная гипотеза, то приведенные классы Понтрягина топологически инвариантны.

Поскольку установлена комбинаторная инвариантность классов p_{4k} , возникает вопрос об их определении для комбинаторных многообразий. Мы даем такое определение для классов σ_{4k} ⁽¹⁾. Классы p_{4k} могут быть определены через классы σ_{4k} .

Дальнейшие результаты получаются при сопоставлении изложенного выше с недавней работой Милнора ⁽³⁾. Они относятся к проблеме внесения гладкости в комбинаторное многообразие и излагаются в § 5. Заметим, что в работе Милнора опровергается гипотеза, служившая в теории гладких многообразий аналогом основной гипотезы комбинаторной топологии: если два гладких многообразия гомеоморфны, то они гладко гомеоморфны. Нетрудно показать, что гомеоморфные, но не гладко гомеоморфные много-

бразия Милнора M_k^n обладают изоморфными C^1 -триангуляциями. Таким образом, в условиях основной теоремы многообразия M_0^n и M_1^n могут не быть гладко гомеоморфными.

2. Две леммы. В дальнейшем под Σ^r понимается сфера, триангулированная путем проектирования на нее из ее центра границы вписанного в нее правильного $(r+1)$ -мерного симплекса, и под c — центр одного из ее r -мерных симплексов.

Лемма 1. Пусть M^n — гладкое замкнутое многообразие и $M^n \rightarrow \Sigma^r$ — гладкое отображение. Если c есть обыкновенная точка относительно \bar{f} (т. е. во всех точках множества $\bar{f}^{-1}(c)$ функциональная матрица отображения \bar{f} имеет ранг r), то существует такая C^1 -триангуляция многообразия M^n и такое симплициальное относительно нее и гомотопное \bar{f} отображение $\tilde{f}: M^n \rightarrow \Sigma^r$, что $\tilde{f}^{-1}(c) = \bar{f}^{-1}(c)$.

Доказательство. Введем в M^n риманову метрику. При достаточно малом ε дифференциальные свойства отображения \bar{f} определяют естественное разложение ε -окрестности подмногообразия $N^{n-r} = \bar{f}^{-1}(c)$ в прямое произведение $N^{n-r} \times V^r$ этого подмногообразия на r -мерный шар, причем слой $N^{n-r} \times b$, отвечающий центру b шара, совпадает с N^{n-r} , а слои $a \times V^r$ ($b \in N^{n-r}$) суть геодезические шары радиуса ε , нормальные к N^{n-r} (4). Пусть T^r — симплекс, внутренний к V^r , с центром в точке b и с вершинами b_0, \dots, b_r , и K — какая-нибудь C^1 -триангуляция произведения $N^{n-r} \times T^r \subset N^{n-r} \times V^r$, обладающая тем свойством, что все ее вершины лежат в слоях $N^{n-r} \times b_j$. Такая триангуляция существует: достаточно взять какую-нибудь C^1 -триангуляцию K' многообразия N^{n-r} , занумеровать ее вершины в последовательность a_0, \dots, a_q , принять за вершины в K точки $a_i \times b_j$ и объявить $(a_{i_0} \times b_{j_0}, a_{i_1} \times b_{j_1}, \dots, a_{i_\alpha} \times b_{j_\alpha})$, где $i_0 \leq i_1 \leq \dots \leq i_\alpha$, симплексом в K , если $(a_{i_0}, a_{i_1}, \dots, a_{i_\alpha})$ — симплекс в K' и $j_0 \leq j_1 \leq \dots \leq j_\alpha$. Триангуляцию K мы продолжим на все M^n ; существование такого продолжения, как и существование исходной триангуляции K' , следует из результатов Уайтхеда (2).

Пусть c_0, \dots, c_r, c_{r+1} — вершины в Σ^r , причем вершина, противоположная c , есть c_{r+1} . Построим симплициальное отображение $\tilde{f}: M^n \rightarrow \Sigma^r$, полагая $\tilde{f}(a_i \times b_j) = c_j$ ($i = 0, \dots, q; j = 0, \dots, r$) и $\tilde{f}(x) = c_{r+1}$ для всякой другой вершины $x \in M^n$. Нетрудно проверить, что $\tilde{f}^{-1}(c) = N^{n-r}$ и что гомотопно \tilde{f} .

Лемма 2. Пусть M — полиэдр; L_0 и L_1 — его триангуляции; g_0 и g_1 — его отображения в триангулированный полиэдр Σ , симплициальные относительно L_0 и L_1 и гомотопные между собой; $M \times I$ — его произведение на отрезок $[0, 1]$. Если L_0 и L_1 обладают общим подразделением, то существуют такая триангуляция L призмы $M \times I$ и такое отображение $g: M \times I \rightarrow \Sigma$, симплициальное относительно L , что на $M \times 0$ они совпадают с $L_0 \times 0$ и $g_0 \times 0$, а на $M \times 1$ — с $L_1 \times 1$ и $g_1 \times 1$.

Доказательство элементарно.

3. Доказательство основной теоремы. Мы вправе считать M_0^n и M_1^n ориентируемыми, так как неориентируемый случай сводится к ориентируемому путем перехода к ориентируемым двуслойным накрывающим (ср. (1)). Далее, можно ограничиться случаем нечетного n , к которому случай четного n сводится путем умножения многообразий M_0^n и M_1^n на окружность. Наконец, вместо системы соотношений $\varphi^*(p_{4k}(M_1^n)) = p_{4k}(M_0^n)$ ($k = 1, 2, \dots$) достаточно доказать эквивалентную ей систему соотношений $\varphi^*(s_{4k}(M_1^n)) = s_{4k}(M_0^n)$ ($k = 1, 2, \dots$) (1).

Ориентируем Σ' и M_0^n и обозначим через $H_{4k} = H_{4k}(M_0^n)$ целочисленную $4k$ -мерную группу Δ -гомологий многообразия M_0^n . Согласно теореме Серра (5) — Тома (4), существует такое натуральное m (зависящее от n и k), что каждый класс вида mu' , $u' \in H_{4k}$, содержит ориентированное подмногообразие N_0^{4k} гладкого многообразия M_0^n , служащее ориентированным прообразом точки $c \in \Sigma'$, $r = n - 4k$, при некотором гладком отображении $f_0: M_0^n \rightarrow \Sigma'$, для которого c есть обыкновенная точка: $N_0^{4k} = f_0^{-1}(c)$. Перенесем ориентацию M_0^n посредством φ на M_1^n , построим для отображения $f_0\varphi^{-1}: M_1^n \rightarrow \Sigma'$ гомотопное ему гладкое отображение $f_1: M_1^n \rightarrow \Sigma'$ для которого c также есть обыкновенная точка, и положим $N_1^{4k} = f_1^{-1}(c)$. Подмногообразия N_0^{4k} и N_1^{4k} нормализуемы (т. е. обладают системой $n - 4k$ независимых внешних векторных полей) и принадлежат к классам $u = mu'$ и $\varphi_* u$ соответственно, вследствие чего $(s_{4k}(M_0^n), u) = \alpha_k \sigma(N_0^{4k})$ и $(s_{4k}(M_1^n), \varphi_* u) = \alpha_k \sigma(N_1^{4k})$ (1). Поэтому для доказательства соотношений $\varphi^*(s_{4k}(M_1^n)) = s_{4k}(M_0^n)$ достаточно показать, что $\sigma(N_1^{4k}) = \sigma(N_0^{4k})$.

Применим к $f_i: M_i^n \rightarrow \Sigma'$ ($i = 0, 1$) лемму 1: пусть \bar{K}_i — триангуляция и \bar{f}_i — отображение, существование которых она утверждает. На M_i^n мы имеем две C^1 -триангуляции K_i и \bar{K}_i , и, согласно результатам Уайтхеда (см. § 1), существуют такие изоморфные подразделения K'_i , \bar{K}'_i комплексов K_i , \bar{K}_i и такой изоморфизм $K'_i \rightarrow \bar{K}'_i$ между этими подразделениями, что соответствующий гомеоморфизм $\varphi_i: M_i^n \rightarrow M_i^n$ гомотопен тождественному. Рассмотрим гомеоморфное отображение $\psi: M_0^n \rightarrow M_1^n$, определяемое формулой $\psi = \varphi_1\varphi_0^{-1}$, и, имея в виду обозначения леммы 2, положим $M = M_1^n$, $L_0 = \psi(\bar{K}_0)$, $L_1 = \bar{K}_1$, $\Sigma = \Sigma'$, $g_0 = \bar{f}_0\psi^{-1}$, $g_1 = \bar{f}_1$. Нетрудно проверить, что g_0 и g_1 гомотопны между собой. Далее, $\varphi(K'_0)$ и K'_1 , как подразделения одного и того же комплекса K_1 , обладают общим подразделением K , и ясно, что $\varphi_1(K)$ есть общее подразделение комплексов L_0 и L_1 . Таким образом, лемма 2 применима. Ориентируем призму $M \times I$ так, чтобы было $\Delta(M \times I) = M \times 1 - M \times 0$, и положим (в обозначениях леммы 2) $N = g^{-1}(c)$. Это ориентированное $(4k + 1)$ -мерное h -многообразие с краем (его ориентация определяется ориентациями Σ' и $M \times I$ и отображением g), и $\Delta N = N_1 - N_0$, где $N_0 = \psi(N_0^{4k}) \times 0$, $N_1 = N_1^{4k} \times 1$. Следовательно, $\sigma(N_1) = \sigma(N_0)$ (6, 7) и $\sigma(N_1^{4k}) = \sigma(N_0^{4k})$.

Замечание. Основная теорема верна также для открытых многообразий и многообразий с краем. Доказательство несколько усложняется.

4. Определение классов σ_{4k} для комбинаторных многообразий. Это определение пригодно для любого комбинаторного h -многообразия, т. е. комплекса K^n , тело $|K^n|$ которого есть h -многообразие (допускается и наличие края). Предположим сначала, что n нечетно, а $|K^n|$ ориентируемо и замкнуто, и ориентируем $|K^n|$ и Σ' так, что $r = n - 4k$. Из теоремы Серра (5) нетрудно вывести, что существует такое натуральное m (зависящее только от n и k), что в каждом классе mu , $u \in H_{4k}(K^n)$, имеется ориентированное h -многообразие вида $f^{-1}(c)$, где f — отображение полиэдра $|K^n|$ в Σ' , симплициальное относительно некоторому подразделению K_1 комплекса K^n . Оказывается, что число τ/m , где τ — сигнатура этого h -многообразия, однозначно определяется классом u (т. е. не зависит от выбора m , K_1 и f) и является линейной функцией от u ; таким образом, формула $(\sigma_{4k}, u) = \tau/m$ определяет некоторый класс $\sigma_{4k} = \sigma_{4k}(K^n)$ рациональных ∇ -гомологий полиэдра $|K^n|$. Если n четно, то $\sigma_{4k}(K^n)$ определяется как $i^*(\sigma_{4k}(K^n \times S^1))$, где S^1 — триангуляция окружности; i — естественное вложение $K^n \rightarrow K^n \times S^1$. Если

K^n неориентируемо, то $\sigma_{4k}(K^n)$ определяется путем перехода к ориентированному двуслойному накрывающему. Если K^n имеет край, то $\sigma_{4k}(K^n)$ определяется путем удвоения K^n .

Это определение комбинаторно инвариантно. σ_{4k} есть класс рациональных ∇ -гомологий, делающийся целочисленным после умножения на число, зависящее только от n и k . Если K^n есть C^1 -триангуляция гладкого многообразия, то таким числом является α_k , именно $\alpha_k \sigma_{4k} = s_{4k}$. В общем случае эта формула может быть принята за определение классов s_{4k} и, значит, классов p_{4k} .

Доказательство высказанных утверждений в основном повторяет рассуждения § 3. Однако оно опирается еще на лемму 3, в которой, как выше, K^n замкнуто, K^n и Σ' ориентированы n , нечетно и $r = n - 4k$.

Лемма 3. Пусть $f_0: |K^n| \rightarrow \Sigma'$ и $f_1: |K^n| \rightarrow \Sigma'$ — отображения, симплициальные относительно некоторых подразделений комплекса K^n . Если ориентированные h -многообразия $f_0^{-1}(c)$ и $f_1^{-1}(c)$ принадлежат к одному классу целочисленных Δ -гомологий, то существует такое отображение $g: \Sigma' \rightarrow \Sigma'$, что gf_0 и gf_1 гомотопны.

Доказательство аналогично доказательству теоремы Серра ⁽⁵⁾.

5. Комбинаторные многообразия и гладкость. Назовем формальное многообразие ⁽²⁾ допускающим гладкость, если оно комбинаторно эквивалентно C^1 -триангуляции некоторого гладкого многообразия. Назовем замкнутое ориентированное комбинаторное h -многообразие K^n внутренне гомологичным гладкому многообразию, если существует гладкое ориентированное многообразие с такой C^1 -триангуляцией K_1^n , что разность $K_1^n - K_0^n$ изоморфна границе некоторого ориентированного комбинаторного h -многообразия K^{n+1} . Из результатов Кэрнса ⁽⁸⁾ следует, что всякое формальное многообразие K^n с $n \leq 4$ допускает гладкость.

Рассмотрим многообразия B_k^8 и X_k^8 , построенные Милнором ⁽³⁾. Пусть L_k^8 — триангуляция второго, полученная из некоторой C^1 -триангуляции первого. L_k^8 есть формальное многообразие. Мы покажем, что:

При $k^2 \not\equiv 1 \pmod{7}$ замкнутое ориентированное формальное многообразие L_k^8 не допускает гладкости и, более того, не является внутренне гомологичным гладкому многообразию.

Доказательство. Согласно § 4 для L_k^8 определен класс $1/7(9c_4^2 + 45c_8)$, и из результатов Милнора нетрудно вывести, что класс этот не может быть целочисленным. Между тем, для гладкого многообразия он, будучи равен p_8 , является целочисленным, и для комбинаторного h -многообразия, внутренне гомологичного гладкому, он поэтому также должен быть целочисленным.

В качестве следствия получаем:

Если верна основная гипотеза комбинаторной топологии, то в топологическом многообразии X_k^8 нельзя ввести гладкость.

Ивановский государственный педагогический институт

Поступило
30 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Рохлин, ДАН, 113, № 2 (1957). ² J. H. C. Whitehead, Ann. Math., 41, 809 (1940). ³ J. Milnor, Ann. Math., 64, 399 (1956). ⁴ R. Thom, Comm. Math. Helv., 28, 17 (1954). ⁵ J. P. Serre, Ann. Math., 58, 258 (1953). ⁶ В. А. Рохлин, ДАН, 84, 221 (1952). ⁷ R. Thom, Ann. Ecole Norm. Sup., (3), 69, 109 (1952). ⁸ S. S. Cairns, Ann. Math., 45, 218 (1944).

С. С. РЫШКОВ

К КОМБИНАТОРНОЙ ТОПОЛОГИИ ГИЛЬБЕРТОВА ПРОСТРАНСТВА

(Представлено академиком П. С. Александровым 12 XII 1955)

В заметке кратко излагается доказательство инвариантности (при различных клеточных разбиениях) групп когомологий бесконечномерных множеств ⁽¹⁾. Определяются также внешние гомологические группы любого замкнутого множества F , лежащего в гильбертовом пространстве H .

Теорема. Пусть некоторое множество $P \subset H$ может быть представлено в виде замыканий тел замкнутых подкомплексов K_1 и K_2 каких-нибудь клеточных разбиений гильбертова пространства H . Тогда при любом r выполнено соотношение $\mathcal{H}(K_1) \approx \mathcal{H}(K_2)$, где $\mathcal{H}(K)$ — определенная в заметке ⁽¹⁾ r -дефектная группа когомологий* комплекса K , взятая по произвольной группе коэффициентов.

Для доказательства мы ниже вводим понятия клеточного отображения и степени отображения.

I. Определение клеточного отображения. Пусть τ^t и τ_τ — клетки дефекта r каких-то клеточных разбиений гильбертова пространства H . Непрерывное отображение $\varphi: \tau^t \rightarrow \tau_\tau$ назовем клеточным относительно пары клеток τ^t и τ_τ , если выполнены следующие два условия:

а) Для каждого числа k , заключенного между нулем и единицей, и каждого многогранника M , гомотетичного τ_τ с коэффициентом гомотетии k и лежащего вместе с замыканием в τ_τ , существует такое число $\xi > 0$, что множество $\varphi(\tau^t) \cap (O_\xi M \setminus \tau_\tau)$ пусто.

б) $\varphi(\dot{\tau}^t) \subset H \setminus \tau_\tau$, где через $\dot{\tau}^t$ обозначена граница клетки τ^t .

Фиксируем теперь некоторый смысл α ориентации гильбертова пространства H ⁽¹⁾ и выбираем два базиса этого пространства, совместных со смыслом ориентации α : базис $\{f_i\} = \{f_1, \dots, f_r, f_{r+1}, \dots\}$ и базис $\{\theta_i\} = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_r, \theta_{r+1}, \dots\}$, причем выбираем эти базисы так, чтобы векторы f_{r+1}, f_{r+2}, \dots лежали в несущей плоскости клетки τ^t , а векторы $\theta_{r+1}, \theta_{r+2}, \dots$ — в несущей плоскости клетки τ_τ ; с этого момента будем считать клетки τ^t и τ_τ ориентированными в смысле α .

Выделим теперь класс допустимых в смысле α клеточных отображений, достаточно узкий для того, чтобы в нем можно было содержательно и корректно определить понятие степени отображения.

Отображение $\varphi: \tau^t \rightarrow \tau_\tau$, клеточное относительно пары клеток τ^t и τ_τ , назовем допустимым в смысле α , если выполнены следующие условия.

1°. Для любой точки $x \in \tau^t$, образ которой принадлежит клетке τ_τ и любого положительного числа ε' найдется такое число N' и такие числа $\lambda_2 > \lambda_1 > 0$, зависящие лишь от x , что при $n > N'$ справедливы неравенства

$$\lambda_1 \rho(\tau_x^n, \tau_y^n) - \varepsilon' \leq \rho(\tau_{\varphi(x)}^n, \tau_{\varphi(y)}^n) \leq \lambda_2 \rho(\tau_x^n, \tau_y^n) + \varepsilon',$$

* Термины «когомологии» и «контрагомологии» используются в смысле ранее употреблявшихся терминов «нижние гомологии» и «верхние гомологии» соответственно.

как только $y \in {}^r t$, а $\varphi(y) \in {}^r \tau$. (Через ${}^r t_x^n$ обозначено пересечение клетки ${}^r t$ с евклидовым пространством $x + H_{\{f_i\}}^{n+r}$, где $H_{\{f_i\}}^{n+r}$ — линейная оболочка векторов f_1, f_2, \dots, f_{n+r} .)

2°. Для каждого $x \in {}^r t$, $\varphi(x) \in {}^r \tau$ и каждого ε'' существует такое N'' , что при $n > N''$ удовлетворяется неравенство

$$\rho({}^r t_{\varphi(x)}^n, \varphi(y)) < \varepsilon''$$

как только $y \in {}^r t_x^n$, а $\varphi(y) \in {}^r \tau$; здесь под ${}^r t_{\varphi(x)}^n$ понимается пересечение клетки ${}^r t$ с полупространством $\varphi(x) + (H_{\{0_i\}}^{r+n-1} \times l)$, где l — положительный луч, направленный вдоль вектора 0_{r+n} .

II. Степень клеточного отображения. Пусть $x \in {}^r t$, $\varphi(x) \in {}^r \tau$ и расстояние от точки $\varphi(x)$ до границы ${}^r \tau$ клетки ${}^r \tau$ равно 10ρ ; выбираем тогда k таким, чтобы любой многогранник M , определенный в условии а), содержал внутри себя 4ρ -окрестность точки $\varphi(x)$ относительно клетки ${}^r \tau$. По числу k из условия а) находится число ξ , которое можно предполагать меньшим, чем 5ρ . Выбираем также числа ε' и ε'' меньшими, чем $\xi/10 (\lambda_1 + \lambda_2)$, если $\lambda_1 + \lambda_2 > 1$, и меньшими, чем $\xi/10$ в противном случае. По ε' и ε'' из условий 1° и 2° найдем N' и N'' и положим $N = \max(N', N'')$. Ортогонально спроектируем множество $(O_{\xi/2} M) \cap \varphi({}^r t_x^N)$ на ${}^r t_{\varphi(x)}^N$ и так распространим это проектирование на пересечение множества $\varphi({}^r t_x^N)$ с множеством $O_{\xi} M \setminus O_{\xi/2} M$, чтобы получилось непрерывное отображение множества ${}^r t_x^N$ в пространство H ; полученное отображение обозначим через φ'_N . Так как множества ${}^r t_x^N$ и ${}^r t_{\varphi(x)}^N \cap M$ являются выпуклыми N -мерными телами и, следовательно, клетками, то в силу выбора отображения φ'_N определена степень отображения $[\varphi'_N {}^r t_x^N : {}^r t_{\varphi(x)}^N \cap M]$.

Доказывается, что для достаточно больших N степень $[\varphi'_N {}^r t_x^N : {}^r t_{\varphi(x)}^N \cap M]$ не зависит ни от выбора N , ни от выбора многогранника M . Доказывается также, что для всех точек $x \in {}^r t$, для которых $\varphi(x) \in {}^r \tau$, и для достаточно больших N , зависящих от x , число $[\varphi'_N {}^r t_x^N : {}^r t_{\varphi(x)}^N \cap M]$ одно и то же. Это число мы и назовем степенью отображения φ клетки ${}^r t$ на клетку ${}^r \tau$ и будем обозначать через $[\varphi^r t : {}^r \tau]$.

III. Стандартные продолжения. Выбираем в клетке τ произвольную точку p , берем ее окрестность $O\rho$ относительно клетки τ , имеющую вид $\mu(\tau - p) + p$, где μ — число, заключенное между нулем и единицей. Зададим деформацию $\Pi_v: \tau \rightarrow \tau$ формулой:

$$\Pi_v = \begin{cases} [\nu\mu^{-1} + (1 - \nu)](x - p) + p & \text{при } x \in \overline{O\rho}, \\ [\nu\gamma^{-1} + (1 - \nu)](x - p) + p & \text{при } x \in \gamma(\dot{\tau} - p) + p, \end{cases}$$

где $1 \geq \gamma \geq \mu$.

Отображение Π_1 будем обозначать через Π_p или, если это отображение производится в нескольких клетках, из которых ни одна не входит в геометрическую границу другой, через $\Pi_{\{p\}}$, где в качестве индекса стоит множество соответствующих точек.

Пусть далее заданы: число μ , заключенное между нулем и единицей, точка $p \in \tau$ и деформация $f_v: \dot{\tau} \rightarrow \dot{\tau}$; формула

$$f_v = \begin{cases} [\nu\mu^{-1} + (1 - \nu)](x - p) + p & \text{при } x \in \overline{O\rho}, \\ [\nu + (1 - \nu)\gamma] \left[f_{\nu \frac{\gamma - \mu}{1 - \mu}} \left(\frac{x - p}{\gamma} + p \right) - p \right] + p & \text{при } x \in \gamma(\dot{\tau} - p) + p, \end{cases}$$

где $1 \geq \gamma \geq \mu$, определяет продолжение деформации f_0 на всю клетку τ ; это продолжение мы назовем стандартным. Отображение f_1 назовем стандартным продолжением отображения f_0 .

IV. Аппроксимации тождественного отображения. Рассмотрим теперь два комплекса K_1 и K_2 , являющихся подкомплексами каких-то клеточных разбиений пространства N . Замыкания точечных множеств — тел этих подкомплексов — обозначим также через K_1 и K_2 . Предположим также, что $K_1 \subset K_2$, а $i: K_1 \rightarrow K_2$ — отображение вложения. Построим r -дефектную клеточную аппроксимацию i_r отображения i .

Для каждого $r = 0, 1, 2, \dots$ занумеруем как-либо все клетки дефекта r комплекса K_2 и будем обозначать их через ${}^r\tau_j$, где r — дефект, а j — номер. Обозначим совокупность клеток комплекса K , имеющих данный дефект r , через rK и будем называть эту совокупность r -дефектным остовом комплекса K .

Построение аппроксимации i_0 . Выберем в каждой клетке ${}^0\tau_j$ по точке 0p_j так, чтобы ${}^0p_j \notin i({}^1K_1)$ при любом j ; выберем далее для каждой точки 0p_j такое число ${}^0\mu_j$, что окрестность ${}^0\mu_j({}^0\tau_j - {}^0p_j) + {}^0p_j$ точки 0p_j не пересекается с множеством $i({}^1K_1)$. После этого произведем отображение $\Pi_{\{{}^0p_j\}}: K_2 \rightarrow K_2$ и обозначим отображение $\Pi_{\{{}^0p_j\}}$ через i_0 .

Построение аппроксимации i_r . Предложим, что все предыдущие аппроксимации уже построены. В каждой клетке ${}^r\tau_j$ выберем по точке rp_j так, чтобы ${}^rp_j \notin i_{r-1}({}^{r+1}K_1)$ для всех j . Выберем также для каждой точки rp_j такое число ${}^r\mu_j$, что множество ${}^r\mu_j({}^r\tau_j - {}^rp_j) + {}^rp_j$ не пересекается с множеством $i_{r-1}({}^{r+1}K_1)$. После этого выбора произведем отображение $\Pi_{\{{}^rp_j\}}: {}^rK_2 \rightarrow {}^rK_2$, продолжим его стандартно на остов ${}^{r-1}K_2$, затем на ${}^{r-2}K_2$ и т. д. до остова 0K_2 , пользуясь тем, что для каждой клетки каждого из этих остовов уже выбрано по точке p и числу μ . Суперпозицию $\Pi_{i_{r-1}}$ полученного отображения Π и отображения i_{r-1} мы назовем r -дефектной клеточной аппроксимацией отображения i и обозначим через i_r .

Существенно следующее утверждение: *Отображение i_r является допустимым клеточным отображением относительно любой пары клеток rt и ${}^r\tau$, где ${}^rt \in {}^rK_1$.*

V. Инвариантность бесконечномерных гомологий. Проведенные выше построения позволяют обычным образом определить гомоморфизм $i_r: L(K_1) \rightarrow {}_rL(K_2)$ групп коцепей, затем доказать перестановочность кограничного гомоморфизма с гомоморфизмом i и, тем самым, построить гомоморфизм $i_r: {}_rH(K_1) \rightarrow {}_rH(K_2)$ групп когомологий. Для двух гомоморфизмов $i: {}_rH(K_1) \rightarrow {}_rH(K_2)$ и $j: {}_rH(K_2) \rightarrow {}_rH(K_3)$ этого вида, порожденными отображениями включения $i: K_1 \rightarrow K_2$ и $j: K_2 \rightarrow K_3$ имеет место соотношение $*(j \circ i) = *j \circ *i$, означающее естественность этих гомоморфизмов, которое и доказывает инвариантность групп когомологий.

VI. Внешние группы когомологий. Пусть M — (замкнутое) множество, лежащее в пространстве N . Выберем систему монотонно сжимающихся к нулю чисел $\varepsilon_i, i = 1, 2, \dots$. Пусть, далее, $K_i (i = 1, 2, \dots)$ — такой подкомплекс некоторого клеточного разбиения пространства N , имеющего диаметр клеток, меньший $\varepsilon_i/4$, что $O_{\varepsilon_{i+1}}M \subset K_i \subset O_{\varepsilon_i}M$, где $O_{\varepsilon_i}M$ есть ε_i -окрестность множества M . Ясно, что когомологические группы дефекта r комплексов K_i образуют обратный спектр; предел этого спектра обозначим через ${}_rH_{\text{вн}}(M)$ и назовем внешней когомологической группой множества M .

Группы ${}_rH_{\text{вн}}(M)$ от случайных элементов построения не зависят.

VII. Аналогичные (аналогично доказываемые) результаты имеют место для групп контрагомологий.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность В. Г. Болтянскому за ценные советы и замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Болтянский, ДАН, 105, № 6 (1955).

П. К. СУЕТИН

О МНОГОЧЛЕНАХ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ПО ГЛАДКОМУ КОНТУРУ С ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМ ВЕСОМ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 XII 1956)

Рассматривается зависимость многочленов $\{P_x(z)\}$, ортонормированных с весом $n(z)$ по границе Γ некоторой ограниченной области G , от дифференциальных свойств весовой функции и от степени гладкости границы области; рассматриваются также обобщенные многочлены Фабера. Обозначим через G_∞ дополнение к \bar{G} , и пусть функция $w = \Phi(z)$ отображает область G_∞ на дополнение единичного круга при условиях $\Phi(\infty) = \infty$ и $\Phi'(\infty) > 0$, а $z = \Psi(w)$ — обратная функция. Будем считать, что положительная функция $n(z)$ дифференцируема на Γ p раз и p -я производная удовлетворяет условию Липшица порядка $\alpha < 1$; Γ — гладкая кривая, причем дополнительно степень гладкости будем характеризовать граничными свойствами отображающих функции $z = \Psi(w)$, а именно предположим, что $\Psi^{(p+4)}(w) \in H_1$, где H_1 — совокупность аналитических функций, представимых интегралом Коши через свои угловые граничные значения.

Как и в работе ⁽³⁾, с помощью теоремы Сеге строим аналитическую вне единичного круга функцию $D(w)$, которая непрерывно дифференцируема в $|w| \geq 1$ p раз, p -я производная которой удовлетворяет условию Липшица порядка α и граничные значения которой удовлетворяют условию $|D(w)|^2 = n[\Psi(w)]$. Далее, функция $g[\Psi(w)] = [\sqrt{\Psi'(w)} D(w)]^{-1}$ обладает теми же дифференциальными свойствами, поэтому, если

$$g[\Psi(w)] = \sum_0^\infty \frac{a_k}{w^k}, \text{ то } a_k = O\left(\frac{1}{k^{p+\alpha}}\right).$$

Рассмотрим обобщенные многочлены Фабера $B_n(z)$, определяемые разложением

$$\frac{g[\Psi(w)] \Psi'(w)}{\Psi(w) - z} = \sum_0^\infty \frac{B_n(z)}{w^{n+1}}, \quad z \in G, \quad |w| > 1.$$

Отсюда находим, что при рассматриваемых условиях для всякого замкнутого множества F из области G существует постоянная $C_1(F)$ такая, что при всех n имеем

$$|B_n(z)| \leq \frac{C_1(F)}{n^{p+\alpha}}, \quad z \in F \subset G. \quad (1)$$

Рассмотрим поведение многочленов $B_n(z)$ вне G . Пусть $z \in G_\infty$ и находится внутри линии Γ_R , являющейся образом окружности $|w| = R$. Тогда, используя определение, найдем

$$B_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_R} \frac{[\Phi(\zeta)]^n g(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta = g(z) [\Phi(z)]^n + \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{[\Phi(\zeta)]^n g(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta. \quad (2)$$

Обозначим последний интеграл через $\mathcal{G}_n(z)$ и, переходя под знаком интеграла к переменному w , найдем, что для $\mathcal{G}_n(z)$ имеет место неравенство, аналогичное неравенству (1), с той лишь разницей, что $F \subset G_\infty$. Поэтому для многочленов $B_n(z)$ имеем формулу

$$B_n(z) = g(z) [\Phi(z)]^n + O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right), \quad z \in F \subset G_\infty. \quad (3)$$

Лемма. Γ — гладкая кривая и $\Psi^{(p+4)}(w) \in H_1$, то при $|w_0| = 1$ функция

$$F(w, w_0) = \frac{\Psi'(w)}{\Psi'(w) - \Psi'(w_0)} - \frac{1}{w - w_0}$$

непрерывно дифференцируема в $|w| \geq 1$ $(p+1)$ раз.

Пусть $z = \Psi(w) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k w^{-k}$; тогда, в силу условия $\Psi^{(p+4)}(w) \in H_1$,

имеем, что ряд $\sum_{n=1}^{\infty} n^{p+3} |\beta_n|$ сходится. Подставляя в предыдущую формулу, найдем

$$F(w, w_0) =$$

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \frac{(w^{n-1} + w^{n-2}w_0 + \dots + w_0^{n-1}) + (w^{n-2} + w^{n-3}w_0 + \dots + w_0^{n-2})w_0 + \dots + w^{n-1}}{w^{n+1}w_0^n}}{\beta_{-1} - \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \frac{w^{n-1} + w^{n-2}w_0 + \dots + w_0^{n-1}}{w^n w_0^n}}.$$

Общий член ряда, стоящего в числителе, не превосходит величины $0,5 |\beta_n| n(n+1)$, а в знаменателе — величины $|\beta_n| n$, причем нетрудно показать, что знаменатель отличен от нуля. Таким образом, при $|w_0| = 1$ функция $F(w, w_0)$ непрерывна в замкнутой области $|w| \geq 1$. Более того, из строения рядов, стоящих в числителе и знаменателе, следует, что и после $(p+1)$ -кратного дифференцирования каждый из них остается сходящимся равномерно при $|w| \geq 1$. Следовательно, функция $F(w, w_0)$ непрерывно дифференцируема $(p+1)$ раз, и лемма доказана.

Теорема 1. При рассматриваемых условиях, наложенные на Γ и на $g(z)$, для обобщенных многочленов Фабера при $z \in \Gamma$ имеет место асимптотическая формула

$$B_n(z) = g(z) [\Phi(z)]^n \left[1 + O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right) \right]. \quad (4)$$

Для доказательства достаточно в формуле (2) оценить величину $\mathcal{G}_n(z)$ для $z \in \Gamma$. Имеем

$$\mathcal{G}_n[\Psi(w_0)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} (w^n g[\Psi(w)] F(w, w_0) dw - w_0^n \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a^k}{w_0^k}. \quad (5)$$

В силу леммы первое слагаемое имеет порядок $n^{-p-\alpha}$, а второе, по теореме С. М. Никольского, имеет порядок $n^{-p-\alpha} \ln n$, и теорема доказана.

Формулы (1), (3) и (4) полностью характеризуют поведение многочленов $B_n(z)$ в зависимости от граничных свойств функции $g(z)$ и от гладкости контура Γ .

Многочлены $B_n(z)$ служат для представления аналитических функций. Нетрудно показать, что при рассматриваемых условиях, наложенных на контур Γ и на функцию $g(z)$, всякая аналитическая в области G функция $f(z)$, у которой примитивная p -го порядка представима интегралом Коши через свои угловые граничные значения, разлагается в ряд по многочленам $B_n(z)$, сходящийся равномерно внутри G и абсолютно. Частный случай $g(z) \equiv 1$ рассмотрен в работе (2), общий случай доказывается аналогично.

Аналогичные результаты имеют место и для ортогональных многочленов $P_n(z)$, если контур Γ и вес $n(z)$ удовлетворяют упомянутым условиям.

Теорема 2. Для всякого замкнутого множества F из области G существует такая постоянная $C_2(F)$, что при всех n и $z \in F$ выполняется неравенство

$$|P_n(z)| \leq \frac{C_2(F)}{n^{p+\alpha}}. \quad (6)$$

Доказательство теоремы 2 в частном случае, когда Γ — правильная аналитическая кривая, изложено в работе (3). Учитывая оценку для первого слагаемого правой части (5), легко получим доказательство в случае гладкой границы.

Теорема 3. Для ортогональных многочленов имеет место равномерная внутри G_∞ асимптотическая формула

$$P_n(z) = g(z) [\Phi(z)]^n \left[1 + O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right) \right], \quad z \in F \subset G_\infty. \quad (7)$$

Пусть μ_n — старший коэффициент многочлена $P_n(z)$ и $\Phi(z) = \gamma z + \gamma_0 + \dots$; тогда с помощью (2) найдем

$$g(z) [\Phi(z)]^n + \mathcal{O}_n(z) = \frac{a_0 \gamma^n}{\mu_n} P_n(z) + a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z). \quad (8)$$

При условии, что Γ — правильная аналитическая кривая, в работе (3) установлены соотношения

$$\frac{a_0^2 \gamma^{2n}}{\mu_n^2} = 1 + O\left(\frac{1}{n^{2p+2\alpha}}\right), \quad (9)$$

$$\frac{a_0^2 \gamma^{2n}}{2\pi} \int_{\Gamma} n(z) |Q_{n-1}(z)|^2 |dz| = O\left(\frac{1}{n^{2p+2\alpha}}\right). \quad (10)$$

Используя лемму, нетрудно показать, что (9) и (10) справедливы и в рассматриваемом случае. Далее, с помощью (10) для многочлена $a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z)$, деленного на $[\Phi(z)]^n$, устанавливается неравенство, аналогичное (6), для $z \in F \subset G_\infty$, и теорема 3 доказана.

Теорема 4. Для ортогональных многочленов имеет место при $z \in \Gamma$ асимптотическая формула

$$P_n(z) = g(z) [\Phi(z)]^n \left[1 + O\left(\frac{\sqrt{n}}{n^{p+\alpha}}\right) \right]. \quad (11)$$

Так как при $z \in \Gamma$ имеем $\mathcal{O}_n(z) = O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right)$, то в силу (8) достаточно оценить на Γ многочлены $Q_{n-1}(z)$. С помощью неравенства (10), анало-

гично тому как это делается в работе (1), где рассмотрен случай $p = 0$, найдем, что $a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z) = O\left(\frac{\sqrt{n}}{n^{p+\alpha}}\right)$, и поэтому теорема доказана.

Формулы (6), (7), (11) характеризуют зависимость ортогональных многочленов от дифференциальных свойств веса и гладкости контура. Во всех формулировках предполагалось $\alpha < 1$; если же $\alpha = 1$, то в утверждении вместо α следует поставить любое $\alpha' < 1$; до выбора соответствующей постоянной.

Теорема 5. При рассматриваемых условиях, наложенных на контур Γ и вес $n(z)$, всякая аналитическая в области G функция $f(z)$, у которой примитивная p -го порядка представима интегралом Коши через свои угловые граничные значения, разлагается в ряд по ортогональным многочленам, сходящийся равномерно внутри G .

Доказательство теоремы 5 аналогично доказательству теоремы 1 из работы (4) с учетом вышеупомянутых оценок для величины $\mathcal{E}_n(z)$.

Выражаю глубокую благодарность акад М. А. Лаврентьеву.

Уральский казахский государственный
педагогический институт им. А. С. Пушкина

Поступило
8 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Коровкин, Матем. сборн., 9 (51), 465 (1941). ² П. К. Суетин, ДАН, 88, № 1, 25 (1953). ³ П. К. Суетин, ДАН, 106, № 5, 788 (1956). ⁴ П. К. Суетин, ДАН, 109, № 1, 36 (1956).

Г. Ц. ТУМАРКИН

О ПОВЕДЕНИИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ
РАВНОМЕРНО СХОДЯЩИХСЯ ВНУТРИ ОБЛАСТИ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 XII 1956)

п. 1. В нашей заметке ⁽⁴⁾ была доказана теорема о том, что, если дана последовательность аналитических в круге $|z| < 1$ функций $\{f_n(z)\}$, удовлетворяющая условиям:

$$а) \int_0^{2\pi} \ln^+ |f_n(re^{i\theta})| d\theta \leq C, \quad 0 < r < 1, \quad n = 1, 2, \dots;$$

б) на множестве E , $mE > 0$, последовательность $\{f_n(e^{i\theta})\}$ угловых граничных значений $f_n(z)$ сходится,

то из последовательности $\{f_n(z)\}$ можно выделить подпоследовательность $\{f_{n_l}(z)\}$, которая будет равномерно сходиться в замкнутых подобластях круга $|z| < 1$, границами которых служат спрямляемые кривые, содержащие подмножества E меры, сколь угодно близкой к мере E . Заметим что в известной теореме Хинчина — Островского утверждается, что при выполнении условий а) и б) имеет место равномерная сходимость $\{f_n(z)\}$ в замкнутых подобластях, лежащих целиком внутри $|z| < 1$.

В настоящей заметке мы используем приведенную только что теорему, а также некоторые результаты, полученные Н. Н. Лузиным ⁽¹⁾, Марцинкевичем и Зигмундом ⁽⁵⁾, а также Спенсером ⁽⁶⁾ для изучения поведения вблизи границы последовательности производных $\{f'_n(z)\}$ заданной последовательности аналитических функций.

п. 2. Марцинкевич и Зигмунд ⁽⁵⁾, обобщая результаты, полученные Н. Н. Лузиным ⁽¹⁾, показали, что если $f(z)$ — аналитическая функция, имеющая на множестве E , $mE > 0$, угловые предельные значения, то для почти всех точек будет конечным интеграл

$$S(f, \theta) = \iint_{\Omega_\theta} |f'(z)|^2 d\omega$$

($d\omega$ — элемент площади), который дает величину площади куска римановой поверхности функции $f(z)$, соответствующей области Ω_θ , ограниченной простой замкнутой кривой Γ_θ , имеющей с $|z| = 1$ лишь одну общую точку $e^{i\theta}$; при этом предполагается, что Γ_θ вблизи $z = e^{i\theta}$ будет лежать между двумя хордами единичного круга, проведенными из $e^{i\theta}$ (Γ_θ — касательный путь к $|z| = 1$).

Через α , $0 < \alpha < \pi$, в дальнейшем будем обозначать угол между касательными к $|z| = r$, проведенными из точки $e^{i\theta}$ к $|z| = r$. За Ω_θ всюду далее принимаем область, ограниченную только что указанными касательными и большей дугой окружности $|z| = r$. Чтобы подчеркнуть зависимость Ω_θ и $S(f, \theta)$ от α , будем писать $\Omega_{\theta, \alpha}$ и $S_\alpha(f, \theta)$.

Рассмотрим последовательность $\{f_n(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций, каждая из которых имеет угловые предельные значения $f_n(e^{i\theta})$ на множестве E , и пусть $f(z)$ — аналитическая в $|z| < 1$ функция, также имеющая на E угловые предельные значения. Тогда для почти всех точек $e^{i\theta} \in E$ выражение $S(f - f_n, \theta)$ будет конечным для всех n , и можно ставить вопрос о том, при каких условиях, дополнительно накладываемых на $\{f_n(z)\}$, будет иметь место сходимость в областях Ω_0 в среднем по площади производных данных функций.

Замечание 1. В работе Н. Н. Лузина⁽¹⁾ ставился также вопрос о существовании для всякой аналитической в круге $|z| < 1$ функции

$F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k z^k$, для которой $\sum_{k=0}^{\infty} |\alpha_k|^2 < \infty$ ($F(z) \in H_2$), такой замкнутой

жордановой спрямляемой кривой L , расположенной в $|z| \leq 1$ и имеющей с окружностью $|z| = 1$ множество общих точек положительной меры,

чтобы $\iint_{\Omega_L} |F'(z)|^2 d\omega < \infty$ (Ω_L — область, ограниченная L). В работе Ру-

дина⁽⁷⁾ строится пример аналитической в $|z| < 1$ функции $F(z)$, непрерывной в $|z| \leq 1$, для которой почти каждому радиусу круга $|z| < 1$ соответствует на римановой поверхности этой функции кривая бесконечной длины. Нетрудно видеть, что для такой функции не существует кривой с указанными выше свойствами, и на вопрос, поставленный Н. Н. Лузиным, должен быть дан отрицательный ответ. Это также показывает, что при рассматриваемых нами довольно общих предположениях о функциях последовательности $\{f_n(z)\}$ нельзя вместо областей Ω_0 , в которых изучается сходимость в среднем производных данных функций, брать подобласти круга $|z| < 1$, примыкающие к $|z| = 1$ по множеству положительной меры.

Замечание 2. Простейшие примеры (например $\{z^n/n\}$) показывают, что если имеем последовательность $\{f_n(z)\}$ аналитических в замкнутом круге $|z| \leq 1$ функций, равномерно сходящуюся в $|z| \leq 1$, то может оказаться, что нельзя выбрать подпоследовательность $\{f_{n_k}'(z)\}$, составленную из производных этих функций, которая сходилась бы равномерно хотя бы в одной области Ω_0 . Заметим к тому же, что, предполагая заранее аналитичность функций $f_n(z)$ лишь внутри $|z| < 1$, а также их непрерывность и однолиственность в $|z| \leq 1$, мы не можем гарантировать существование угловых граничных значений у производных наших функций. Примеры таких однолистных функций $F(z)$ даны в работе Ловатера, Пирания и Рудина^{(9)*}. К подобным же примерам однолистных и непрерывных в круге $|z| \leq 1$ функций, производные которых не имеют почти всюду на $|z| = 1$ угловых граничных значений, приводят, как нетрудно убедиться, функции, дающие конформное отображение круга $|z| < 1$ на жордановы области, построенные В. Н. Вениаминовым⁽⁸⁾, обладающие свойством: множеству точек границы этих областей, достижимых углами, соответствует при конформном отображении множество точек окружности $|z| = 1$ меры нуль. Более сильные примеры областей с аналогичными свойствами были построены М. А. Лаврентьевым в работе⁽²⁾, где вместо точек, достижимых углами, идет речь о точках, достижимых отрезками.

п. 3. Теорема 1. Пусть последовательность $\{f_n(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций удовлетворяет условиям Хинчина — Островского а) и б) п. 1. Тогда из $\{f_n(z)\}$ можно выбрать подпоследовательность $\{f_{n_k}(z)\}$, для которой:

* Построенная ими функция $F(z)$ такова, что $F'(x)$ не имеет почти всюду даже радиальных граничных значений.

1. Имеет место равномерная сходимость в каждой области $\Omega_{0,\alpha}$ с вершиной в почти всех точках $e^{i\theta} \in E$ и с любым углом α , $0 < \alpha < \pi$, при вершине.

2. В каждой из указанных областей $\Omega_{0,\alpha}$

$$\lim_{n_k \rightarrow \infty} \iint_{\Omega_{0,\alpha}} |f'(z) - f'_{n_k}(z)|^2 d\omega = 0,$$

$$\text{где } f(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(z).$$

Доказательство. Утверждение 1 теоремы немедленно следует из упомянутой в п. 1 нашей теоремы. Переходим к доказательству второй части теоремы. Для этого воспользуемся доказанным Н. Н. Лузиным ⁽¹⁾ неравенством

$$\int_0^{2\pi} S_\alpha(F, \theta) d\theta \leq A_\alpha \int_0^{2\pi} |F(e^{i\theta})|^2 d\theta, \quad (1)$$

имеющим место для любой функции $F(z)$, принадлежащей классу H_2 в $|z| < 1$, где константа A_α зависит лишь от α (см. также ⁽⁵⁾).

Предположим вначале, что заданная последовательность $\{f_n(z)\}$ равномерно сходится в $|z| \leq 1$ к функции $f(z)$. Применяя к функции $f(z) - f_n(z)$ неравенство (1), получаем, что при любом α , $0 < \alpha < \pi$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} S_\alpha(f - f_n, \theta) d\theta = 0. \quad \text{Отсюда сразу следует, что можно из } \{f_n(z)\}$$

выделить подпоследовательность $\{f_{n_k}(z)\}$, для которой $\{S_\alpha(f - f_{n_k}, \theta)\}$ будет сходиться к нулю почти для всех θ и всех α , $0 < \alpha < \pi$.

Переходим к общему случаю. Используя нашу теорему о возможности продления до границы области равномерной сходимости для подпоследовательности функций, выбранных из данной последовательности $\{f_n(z)\}$ (см. п. 1), получаем, что существует подпоследовательность $\{f_{n_i}(z)\}$

такая, что для любого $\varepsilon > 0$ найдется подобласть \bar{D} единичного круга, ограниченная жордановой спрямляемой кривой Γ , причем $m[\Gamma \cap E] > mE - \varepsilon$, в которой $\{f_{n_i}(z)\}$ будет равномерно сходиться. Пусть $z = \varphi(w)$ дает конформное отображение круга $|w| < 1$ на область D . Очевидно, что последовательность $\{f_{n_i}[\varphi(w)]\}$ будет тогда равномерно сходиться в замкнутом круге $|w| \leq 1$. По доказанному можно будет из этой последовательности выделить подпоследовательность $\{f_{n_k}[\varphi(w)]\}$ такую, что для почти всех θ и при любом α

$$\lim_{n_k \rightarrow \infty} \iint_{\Omega_{0,\alpha}} |f'[\varphi(w)] - f'_{n_k}[\varphi(w)]|^2 d\omega = 0.$$

Возвращаясь снова к области D , замечая, что при этом

$$\iint_{\Omega_{0,\alpha}} |f'[\varphi(w)] - f'_{n_k}[\varphi(w)]|^2 d\omega = \iint_{\tilde{\Omega}_{0,\alpha}} |f'(z) - f'_{n_k}(z)|^2 d\omega,$$

где $\tilde{\Omega}_{0,\alpha}$ — образ $\Omega_{0,\alpha}$ при нашем отображении, и принимая во внимание, что при конформном отображении круга на область, ограниченную спрямляемой кривой, множества меры нуль на границах переходят в множества меры нуль и почти во всех точках границы имеет место консерватизм углов; без труда проверяем, что подпоследовательность $\{f_{n_k}(z)\}$ обладает требуемыми в утверждении 2 теоремы свойствами.

З а м е ч а н и е 1. Утверждение 1 теоремы 1 для последовательности функций, равномерно ограниченных, было доказано ранее Зигмундом ⁽¹⁰⁾.

З а м е ч а н и е 2. Можно построить примеры, показывающие, что утверждения теоремы 1 справедливы лишь для подпоследовательностей функций, выбранных из данной, а для всей последовательности могут не иметь места. Точно так же примеры показывают, что утверждение о том, что сходимость имеет место в областях $\Omega_{0,\alpha}$ с вершинами не во всех точках E , а лишь почти всюду на E , является точным.

п. 4. Нетрудно видеть, что утверждение 2 теоремы 1 имеет место всякий раз, когда для последовательности $\{f_n(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций будет выполняться утверждение 1 той же теоремы. Действительно, применяя рассуждения, подобные использованным Лузиным и Приваловым для доказательства теоремы единственности аналитических функций ⁽³⁾, мы сумеем выделить из нашей последовательности подпоследовательность, которая будет равномерно сходиться в замкнутых подобластях круга $|z| < 1$, ограниченных спрямляемыми кривыми, содержащими подмножества точек меры, сколь угодно близкой к мере E . (см. ⁽⁴⁾). При доказательстве же утверждения 2 был использован только этот факт.

Можно показать, что будет верно и обратное предложение: из справедливости для последовательности $\{f_n(z)\}$ утверждения 2 следует справедливость утверждения 1*. При доказательстве этого утверждения используется одна оценка, полученная Спенсером ⁽⁶⁾ для доказательства теоремы о том, что если у аналитической в круге $|z| < 1$ функции $f(z)$ площадь куска имановой поверхности, соответствующей треугольнику с вершиной в каждой точке $e^{i\theta} \in E$ конечна, то $f(z)$ имеет почти всюду на E угловые предельные значения. Таким путем может быть установлена следующая теорема.

Т е о р е м а 2. Пусть последовательность аналитических в $|z| < 1$ функций $\{f_n(z)\}$ равномерно сходится внутри $|z| < 1$ к $f(z)$. Тогда для того, чтобы из $\{f_n(z)\}$ можно было выделить подпоследовательность функций, равномерно сходящуюся в замкнутых подобластях \bar{D} круга $|z| < 1$, ограниченных жордановыми спрямляемыми кривыми, содержащими подмножества заданного на $|z| = 1$ множества E меры, сколь угодно близкой к мере E , необходимо и достаточно, чтобы существовала такая подпоследовательность $\{f_{n_k}(z)\}$ нашей последовательности, что для почти всех $e^{i\theta} \in E$

$$\lim_{n_k \rightarrow \infty} S(f_{n_k}, \theta) = S(f, \theta) < \infty. \quad (2)$$

З а м е ч а н и е. Очевидно, что всегда $\lim_{n \rightarrow \infty} S(f_n, \theta) \geq S(f, \theta)$.

Результаты, приведенные выше, легко переносятся со случая круга на области, ограниченные спрямляемыми кривыми, а также распространяются на последовательности мероморфных функций.

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Лузин, Собр. соч., 1, М., 1955, стр. 319—330. ² М. А. Лаврентьев, Матем. сборн., 1 (43), № 6, 815 (1936). ³ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, Изд. 2-е, М., 1950. ⁴ Г. Ц. Тумаркин, ДАН, 105, № 6 (1955). ⁵ J. Marcinkiewicz, A. Zygmund, Duke Math. J., 4, 473 (1938). ⁶ D. C. Spencer, Am. J. Math., 65, 147 (1943). ⁷ W. Rudin, Duke Math. J., 22, № 2, 235 (1955). ⁸ V. N. Veniaminov, C. R., 180, 114 (1925). ⁹ A. J. Lohwater, G. Piranian, W. Rudin, Math. Scand., 3, № 1, 103 (1955) ¹⁰ A. Zygmund, Fund. Math., 36, 207 (1949).

* При этом заранее предполагаем, что внутри круга $|z| < 1$ имела равномерная сходимость $\{f_n(z)\}$; при выполнении условия 2 теоремы 1 для этого достаточно потребовать сходимости $\{f_n(z)\}$ в одной точке z_0 круга $|z| < 1$. Заметим, что можно заранее требовать сходимости в областях $\Omega_{0,\alpha}$ при $e^{i\theta} \in E$ не при всех α ; достаточно существования для каждого $e^{i\theta} \in E$ хотя бы одного $\alpha(\theta)$.

А. ХАЛАНАЙ и Ш. ШАНДОР

ТЕОРЕМЫ ТИПА ШТУРМА ДЛЯ САМОСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 23 I 1957)

Рассматривается система

$$\sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{d^i}{dt^i} \left(\theta_{n-i} \frac{d^i y}{dt^i} \right) = 0, \quad \theta_0 > 0, \quad (1)$$

где θ_j — непрерывные симметрические матрицы порядка p ; y — p -мерный вектор.

Точки a и b называются присоединенными, если существует решение $y(t) \neq 0$ системы (1) такое, что

$$y(a) = y'(a) = \dots = y^{(n-1)}(a) = 0, \quad y(b) = y'(b) = \dots = y^{(n-1)}(b) = 0. \quad (2)$$

Точки a и b называются сопряженными, если они присоединены и кроме того в интервале (a, b) нет точки, присоединенной к a .

Пусть τ_0 — произвольная точка, $\tau_0 < \tau_1$ и τ_1 — сопряженная с τ_0 ; вообще, пусть $\tau_k < \tau_{k+1}$ и τ_{k+1} — сопряженная с τ_k . Аналогично пусть $\tau_{-1} < \tau_0$ и τ_{-1} — сопряженная с τ_0 , и, вообще, $\tau_{-k-1} < \tau_{-k}$ и τ_{-k-1} — сопряженная с τ_{-k} . Полученная таким образом система точек называется системой сопряженных точек.

Доказываются следующие общие теоремы:

Теорема 1. Две системы сопряженных точек, которые не совпадают, разделяются, т. е. между последовательными точками одной системы существует одна и только одна точка другой.

Теорема 2. Пусть дана система

$$\sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{d^i}{dt^i} \left(\bar{\theta}_{n-i} \frac{d^i y}{dt^i} \right) = 0.$$

Если $\bar{\theta}_{n-i} \geq \theta_{n-i}$ и $\bar{\tau}_0 = \tau_0$, то $\bar{\tau}_k \geq \tau_k$, $\bar{\tau}_{-k} \leq \tau_{-k}$, причем если для не-
которого l $\bar{\theta}_{n-l} > \theta_{n-l}$, то неравенства становятся строгими.

Теорема 3. Пусть дана система

$$\sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{d^i}{dt^i} \left(\theta_{n-i} \frac{d^i y}{dt^i} \right) - \lambda \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^i \frac{d^i}{dt^i} \left(p_i \frac{d^i y}{dt^i} \right) = 0, \quad (3)$$

где $p_j \geq 0$ и по крайней мере для одного j имеем $p_j > 0$.

а) Существует последовательность чисел $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty$ такая, что для $\lambda = \lambda_k$ имеется система $k+1$ сопряженных точек, первая из которых совпадает с a , последняя с b .

б) Существует последовательность собственных значений задачи (3) $(2) \lambda'_1, \lambda'_2, \dots$ такая, что для $\lambda = \lambda'_k$ b является k -й присоединенной a точкой.

Эти общие теоремы доказываются двумя путями. Первый путь использует метод В. Б. Лидского ⁽¹⁾ и рассуждения Блисса и Шенберга ⁽²⁾. Второй путь использует минимум функционала

$$\int_a^b [(\theta_0 y^{(n)}, y^{(n)}) + (\theta_1 y^{(n-1)}, y^{(n-1)}) + \dots + (\theta_n y, y)] dt \quad (4)$$

классе функций, удовлетворяющих условиям* (2), и

$$\int_a^b [(p_{n-1} y^{(n-1)}, y^{(n-1)}) + \dots + (p_0 y, y)] dt = 1.$$

Существование этого минимума доказывается методом Ритца по той же схеме, как в ⁽³⁾, и после этого рассуждения почти дословно повторяют известные доказательства для случая уравнения второго порядка ⁽⁴⁾.

Говорим, что имеет место случай неколебательности, если существует t_0 такое, что на полуоси $t \geq t_0$ нет пары сопряженных точек. Используя теорему сравнения, эквивалентную с ней теорему о матричном равенении Риккати ⁽⁵⁾, а также функционал (4), можно получить критерий неколебательности, обобщающие известные для уравнения второго порядка критерии. Приведем для примера некоторые такие критерии, причем для простоты возьмем $n = 2$.

Для неколебательности достаточно выполнение одного из следующих условий:

1) $\theta_0 \geq E_p$, $\theta_1 \geq -\frac{5}{2t^2} E_p$, $\theta_2 \geq \frac{81}{16t^4} E_p$, где E_p — единичная матрица порядка p .

2) $\begin{pmatrix} -\mu_2 & \Pi_2 \\ \Pi_2 & -\mu_1 + \Pi_1 \theta_0^{-1} \Pi_1 \end{pmatrix} \leq 0$, где $\theta_1 = \mu_1 + \Pi_1'$, $\theta_2 = \mu_2 + \Pi_2'$.

3) $\theta_2 \geq 0$, существует $\int_t^\infty \theta_1 dt$ и

$$-\left[4 \int_{t_0}^t \beta(t) dt\right]^{-1} \leq \int_t^\infty \theta_1 dt \leq 3 \left[4 \int_{t_0}^t \beta(t) dt\right]^{-1} E_p,$$

где $\beta(t)$ — наибольшее собственное значение матрицы $\theta_0^{-1}(t)$.

При помощи функционала (4) можно получить и необходимые условия неколебательности.

Укажем для $n = 2$ такое условие. Если имеет место случай неколебательности и $\theta_0 \leq E_p$, то для любого $\alpha > 0$ имеем или $\theta_1 > \frac{5+2\alpha}{2t^2} E_p$

или $\theta_2 > \frac{9(9+\alpha)}{16t^4} E_p$.

Полученные результаты обобщают результаты Чиммино ⁽⁶⁾ и Блисса и Шенберга ⁽²⁾.

Математический институт
Академии Румынской Народной Республики
Бухарест

Поступило
14 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Б. Лидский, ДАН, 102, № 5, 877, (1955). ² G. A. Bliss, I. J. Schönb erg, Am. J. Math., 53, 78 (1931). ³ И. М. Гельфанд, Г. А. Сухомлинов, Дополнение II к книге ⁽⁴⁾, стр. 386—394. ⁴ М. Лаврентьев, Л. Люстерник, Основы вариационного исчисления, 1, ч. 2, 1935, стр. 262—282. ⁵ R. L. Sternberg, Duke Math. J., 19, 2, 311 (1952). ⁶ G. Cimmino, Math. Zs., 32 (1930).

ЧЭНЬ ЧИН-И

О ТЕОРЕМЕ ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 17 XII 1956)

В заметке И. М. Гельфанда и Г. Е. Шилова⁽¹⁾ указывается новый подход к проблеме единственности решения Коши для системы линейных уравнений вида

$$\frac{\partial u}{\partial t} = P\left(t, \frac{\partial}{\partial x}\right)u, \quad u(x, 0) = u_0(x).$$

В настоящей заметке этот метод применяется к установлению единственности решения смешанной задачи для некоторых типов систем линейных уравнений.

Пусть дана система линейных уравнений в частных производных вида

$$\frac{\partial u}{\partial t} = P\left(t, \frac{\partial}{\partial x^n}\right)u, \quad n \geq 2 \text{ целое}, \quad x \geq 0, \quad t \geq 0, \quad (1)$$

где $u(x, t) = \{u_1(x, t), \dots, u_N(x, t)\}$ — неизвестная вектор-функция, $P\left(t, \frac{\partial}{\partial x^n}\right)$ — матрица из N строк и N столбцов, элементами которой являются многочлены относительно оператора $D \equiv \partial^n / \partial x^n$ с коэффициентами непрерывно зависящими от t . Пусть nq_j — наивысший порядок производных от $u_j(x, t)$ по x в системе (1). К системе (1) присоединены начальное условие

$$u(x, 0) = u_0(x) \quad (2)$$

и граничные условия одного из следующих типов:

$$\left. \frac{\partial^{n l_j + m} u_j}{\partial x^{n l_j + m}} \right|_{x=0} = 0, \quad l_j = 0, 1, \dots, q_j - 1, \quad (3)$$

где m принимает одно (фиксированное) из значений $0, 1, \dots, n-1$.

Теорема. Пусть система (1) имеет приведенный порядок^(1, 2)

$$1 \leq p_0 < \frac{n}{n-2}. \quad (4)$$

Если существует вектор-функция $u(x, t)$, удовлетворяющая системе (1), условиям (2), (3) и при каждом $t \geq 0$ неравенству

$$|u(x, t)| \leq A \exp[B|x|^{p'_0 - \varepsilon}], \quad p'_0 = \frac{p_0}{p_0 - 1}, \quad \varepsilon > 0, \quad (5)$$

то $u(x, t)$ является единственным решением смешанной задачи (1) — (3)

Доказательство. Сначала мы решим сопряженную задачу в основном пространстве ⁽²⁾ Φ целых вектор-функций $\varphi(x)$, со следующими свойствами:

$$|x^k \varphi^{(q)}(x)| \leq C_\varphi A^k B^q k^{\alpha k} q^{\beta q}, \quad x \geq 0, \quad k, q = 0, 1, \dots, \quad \beta < 1; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(nj)}(0) &= \varphi^{(nj+1)}(0) = \dots = \varphi^{(nj+n-m-2)}(0) = \varphi^{(nj+n-m)}(0) = \dots \\ &\dots = \varphi^{(nj+n-1)}(0) = 0, \quad j = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Как доказал Г. Е. Шилов в ⁽³⁾, пространство S_α^β функций $\varphi(x)$ со свойствами (6) на всей оси $(-\infty < x < \infty)$ непусто при $\alpha + \beta \geq 1$, $\alpha, \beta \neq 0$), причем неравенства (6) на всей оси x при $\beta > 0$ эквивалентны следующим неравенствам на всей комплексной плоскости:

$$\varphi(x + iy) \leq C_\varphi \exp \left[-C_1 |x|^{\frac{1}{\alpha}} + C_2 |y|^{\frac{1}{1-\beta}} \right]. \quad (6')$$

Поскольку существуют целые функции порядка ρ ($1/2 < \rho \leq 1$), которые экспоненциально убывают с порядком ρ на полуоси $x \geq 0$ (и растут на полуоси $x \leq 0$)*, то пространство $\pi\sigma_\alpha^\beta$ основных функций $\varphi(x)$ со свойствами (6) на полуоси $x \geq 0$ или, как легко проверить, что то же, со свойствами (6') на правой комплексной плоскости, непусто даже при $\beta' > -1$ и $\alpha + \beta = 1$, причем β может быть равно нулю. Кроме того, как в ⁽²⁾, можно доказать, что $\pi\sigma_\alpha^\beta$ — пространство, достаточно богатое функциями**.

После этих замечаний можно показать, что пространство Φ целых функций со свойствами (6) и (7) непусто, причем достаточно богато функциями. В самом деле, возьмем сначала пространство $\pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}$ ($\beta' > -1$, $\alpha' + \beta' = 1$) с элементами $\psi(x)$. С помощью легко проверяемых неравенств ⁽³⁾

$$A_1 |\zeta|^h - A_2 |\eta|^h \leq |\xi - \eta|^h \leq \max(2^{h-1}, 1) (|\xi|^h + |\eta|^h), \quad h \geq 0,$$

и известного неравенства Юнга

$$|\xi \eta| \leq \frac{\varepsilon^r |\xi|^r}{r} + \frac{|\eta|^r}{\varepsilon^r r}, \quad \varepsilon > 0, \quad r > 1, \quad \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = 1,$$

замечая, что $\frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{1-\beta'}$, можно доказать, что при любом целом n для любой $\psi(x) \in \pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}$ имеем

$$\begin{aligned} |\varphi(z)| &= |\psi(z^n)| \leq C_\psi \exp \left[-A_1 |\operatorname{Re} z^n|^{\frac{1}{\alpha'}} + A_2 |\operatorname{Im} z^n|^{\frac{1}{1-\beta'}} \right] \leq \\ &\leq C_\varphi \exp \left[-B_1 |x|^{\frac{1}{\alpha}} + B_2 |x|^{\frac{1}{1-\beta}} \right], \end{aligned}$$

где $\frac{1}{\alpha} = \frac{n}{\alpha'}$, $\frac{1}{1-\beta} = \frac{n}{1-\beta'}$ ($\beta' > -1$).

Отсюда

$$\alpha = \frac{\alpha'}{n}, \quad \beta = \frac{\beta'}{n} + \frac{n-1}{n}. \quad (8)$$

* Существование таких целых функций легко установить применением теоремы Вл. Бернштейна к тригонометрически выпуклой периодической с периодом 2π функции $\theta(\theta) = A \cos \rho(\pi - \theta)$ как индикатору, где A — любое положительное число ⁽⁴⁾.

** Т. е. если для некоторой функции $f(x)$ и любой $\varphi(x) \in \pi\sigma_\alpha^\beta$ $\int_0^\infty f(x) \varphi(x) dx = 0$, то $f(x) \equiv 0$ почти всюду на $(0, \infty)$.

Заметим, что, поскольку $n \geq 2$ и $\beta' > -1$, имеет место неравенство

$$\beta > \frac{n-2}{n} \geq 0. \quad (9)$$

Итак, если $\psi(x) \in \pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}$, то $\psi(x^n) \in \pi\sigma_{\alpha}^{\beta}$; таким образом, к пространству $\pi\sigma_{\alpha}^{\beta}$ принадлежат все функции вида

$$\varphi(x) = x^{n-m-1} \psi(x^n), \quad \psi \in \pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}.$$

Поскольку $\psi(x)$ — целые функции, мы можем разлагать их в ряды

$$\psi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k.$$

Легко проверить, что все функции вида

$$\varphi(x) = x^{n-m-1} \psi(x^n) = x^{n-m-1} \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{nk}$$

обладает свойствами (7). Поэтому пространство Φ непусто.

Покажем, что пространство Φ достаточно богато функциями. Действительно, если для всех $\varphi(x) \in \Phi$

$$\int_0^{\infty} f(x) \varphi(x) dx = 0,$$

где $f(x)$ — некоторая функция, удовлетворяющая неравенству

$$|f(x)| \leq C_1 \exp[C_2 |x|^{\frac{1}{\alpha} - \varepsilon}],$$

так что интегралы $\int_0^{\infty} f(x) \varphi(x) dx$ имеют смысл для всех $\varphi(x) \in \Phi$, то для

любой $\psi \in \pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}$ имеем

$$\int_0^{\infty} f(x) x^{n-m-1} \psi(x^n) dx = \int_0^{\infty} \frac{f(\sqrt[n]{y})}{n \sqrt[n]{y^m}} \psi(y) dy = 0, \quad y = x^n.$$

Поскольку $m/n < 1$, $f(\sqrt[n]{y})/\sqrt[n]{y^m}$ интегрируема локально в окрестности точки $x=0$. Так как пространство $\pi\sigma_{\alpha'}^{\beta'}$ достаточно богато функциями, то $f(\sqrt[n]{y})/\sqrt[n]{y^m} \equiv 0$, отсюда $f(x) \equiv 0$ почти всюду на $(0, \infty)$.

Теперь решим в основном пространстве Φ смешанную задачу, сопряженную к (1) — (3):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -P^*(t, D^*) \varphi, \quad D^* = (-1)^n D; \quad (1')$$

$$\varphi(x, t_0) = \varphi_0(x), \quad t_0 > 0 \text{ любое, } \varphi_0 \in \Phi; \quad (2')$$

$$\varphi(0) = \varphi'(0) = \dots = \varphi^{(n-m-2)}(0) = \varphi^{(n-m)}(0) = \dots = \varphi^{(n-1)}(0) = 0, \quad (3')$$

где P^* — матрица, транспонированная к матрице P .

Так как по предположению теоремы система (1) имеет приведенный порядок $p_0 < \frac{n}{n-2}$ и так как система (1') имеет тот же приведенный порядок p_0 , то оператор $Q^*(D^*, t_0, t)$ (1, 2) ограничен в пространстве Φ .

$\beta = \frac{1}{p_0} > \frac{n-2}{n}$ (1), так что, согласно (9) и (8), имеем $\beta' > -1$, поэтому $\pi \sigma_{\alpha}^{\beta'}$ и тем самым Φ непусто.

Как легко проверить, решение смешанной задачи (1') — (3') дается формулой

$$\varphi(x, t) = Q^*(D^*, t_0, t) \varphi_0(x). \quad (10)$$

Действительно, имеем (2)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -P^* Q^* \varphi_0 = -P^* \varphi, \quad \varphi(x, t_0) = \varphi_0(x).$$

Наконец, поскольку Q^* — целая функция оператора $\partial^n / \partial x^n$ и $\varphi_0(x)$ обладает свойствами (7), то $\varphi(x, t)$ удовлетворяет и условиям (3').

Таким образом, применение оператора Q^* к каждой $\varphi_0(x)$ из Φ дает решение смешанной задачи (1') — (3').

Теперь допустим, что смешанная задача (1) — (3) имеет решение (x, t) , удовлетворяющее условию (5). Докажем, что оно является единственным решением данной задачи. В самом деле, в силу (5) $u(x, t)$ представляет собой функционал в пространстве Φ , причем при условиях (3) и свойствах (7) имеем для всех $\varphi_0 \in \Phi$

$$(Pu, \varphi_0) = (u, P^* \varphi_0), \quad (Pu, Q^* \varphi_0) = (u, P^* Q^* \varphi_0).$$

Поэтому для любой $\varphi_0 \in \Phi$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (u, Q^* \varphi_0) &= (u_t, Q^* \varphi_0) + \left(u, \frac{\partial Q^*}{\partial t} \varphi_0 \right) = (Pu, Q^* \varphi_0) + (u, -P^* Q^* \varphi_0) = \\ &= (u, P^* Q^* \varphi_0) - (u, P^* Q^* \varphi_0) = 0. \end{aligned}$$

Если при $t = 0$ $u(x, 0) = 0$, то для всех $\varphi_0 \in \Phi$ при каждом $t \geq 0$

$$(u, Q^* \varphi_0) = 0.$$

В частности, при $t = t_0$ имеем для всех $\varphi_0 \in \Phi$

$$(u, \varphi_0) = 0.$$

Отсюда, в силу достаточного запаса функций в пространстве Φ и произвольности $t_0 > 0$, получим

$$u(x, t) \equiv 0,$$

то и требовалось доказать.

Очевидно, теорема верна и в многомерном случае $x = (x_1, \dots, x_L)$ областях, где все или некоторые $x_j \geq 0$.

В заключение пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность Е. Е. Шилову за ценные советы при выполнении данной работы.

Поступило
11 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шолов, ДАН, **102**, 6 (1955). ² И. М. Гельфанд, Е. Шолов, Усп. матем. наук, **8**, 6 (1953). ³ Г. Е. Шолов, ДАН, **102**, 5 (1955).
Б. Я. Левин, Распределение корней целых функций, М., 1956, стр. 124.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. ЛЕБЕДЕВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА НА ТОНКОМ ПАРАБОЛОИДАЛЬНОМ СЕГМЕНТЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 14 I 1957)

1. Задача о распределении электричества на проводнике, имеющем форму тонкой незамкнутой поверхности, представляет значительные трудности, и ее решение известно лишь для немногих частных случаев.

За исключением классических результатов, относящихся к распределению электричества на поверхности круглой и эллиптической пластинок и тонкого сферического сегмента ⁽¹⁾, решение рассматриваемой задачи найдено для плоского кольца ⁽²⁻³⁾ и тонкой сферической поверхности с двумя симметрично расположенными круговыми вырезами ⁽⁴⁾. Следует заметить, что в последних двух случаях решение имеет сложную форму и связано с применением недостаточно изученных специальных функций.

В настоящей работе на основе нового подхода к проблеме дается точное решение

задачи о распределении электричества на тонком параболоидальном сегменте. Показано, что плотность распределения заряда по поверхности проводника и его емкость могут быть выражены в квадратурах через воспотребительную функцию, являющуюся решением одномерного интегрального уравнения Фредгольма с непрерывным ядром.

Для случая, когда поверхность имеет малую кривизну, получена простая формула для емкости сегмента в виде ряда по степеням малого параметра.

2. Пусть уравнение поверхности параболоидального сегмента (S) будет

$$\frac{z}{h} = \left(\frac{r}{R}\right)^2 - \left(\frac{R}{2h}\right)^2 \quad (0 \leq r \leq R),$$

где величины R и h имеют значения, указанные на рис. 1.

Задача о свободном распределении электричества приводится к определению потенциала $u = u(r, z)$, удовлетворяющего уравнению Лапласа $\Delta u = 0$ и граничным условиям $u|_S = V$, $u|_\infty = 0$.

Введем систему параболоидальных координат (α, β) , связанных с цилиндрическими координатами (r, z) соотношениями

$$r = \alpha\beta, \quad z = \frac{1}{2}(\alpha^2 - \beta^2) \quad (0 \leq \alpha < \infty, 0 \leq \beta < \infty).$$

Уравнение поверхности (S) в новых координатах принимает вид $\alpha = \beta_0 = R/\sqrt{2h}$, $0 \leq \alpha \leq a = \sqrt{2h}$.

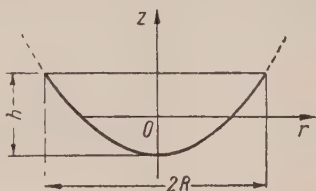


Рис. 1

Будем искать решение задачи в форме

$$u = \int_0^{\infty} A(\lambda) \frac{I_0(\lambda\beta)}{I_0(\lambda\beta_0)} J_0(\lambda\alpha) d\lambda \quad (0 \leq \beta < \beta_0), \quad (1)$$

$$u = \int_0^{\infty} A(\lambda) \frac{K_0(\lambda\beta)}{K_0(\lambda\beta_0)} J_0(\lambda\alpha) d\lambda \quad (\beta_0 < \beta < \infty),$$

где $A(\lambda)$ — неизвестная функция; $J_0(x)$, $I_0(x)$ и $K_0(x)$ — цилиндрические функции.

Функция u , определенная равенствами (1), формально удовлетворяет уравнению Лапласа и непрерывна во всем пространстве, включая поверхность $\beta = \beta_0$. Из граничного условия $u|_S = V$ и условия непрерывности нормальной производной на остальной части поверхности $\beta = \beta_0$ для определения $A(\lambda)$ получаются парные интегральные уравнения:

$$\int_0^{\infty} A(\lambda) J_0(\lambda\alpha) d\lambda = V \quad (0 \leq \alpha \leq a), \quad (2)$$

$$\int_0^{\infty} A(\lambda) \{2\beta_0 I_0(\lambda\beta_0) K_0(\lambda\beta_0)\}^{-1} J_0(\lambda\alpha) d\lambda = 0 \quad (\alpha < a < \infty).$$

Мы будем искать решение этих уравнений в виде

$$A(\lambda) = 2\lambda\beta_0 I_0(\lambda\beta_0) K_0(\lambda\beta_0) \int_0^a \varphi(t) \cos \lambda t dt, \quad (3)$$

где $\varphi(t)$ — функция, производная которой непрерывна в интервале $(0, a)$.

Если преобразовать (3) с помощью интегрирования по частям и воспользоваться формулой

$$\int_0^{\infty} J_0(\lambda\alpha) \sin \lambda t dt = 0 \quad (0 \leq t \leq a < \alpha), \quad (4)$$

то легко проверить, что второе из уравнений (2) удовлетворяется тождественно. Подстановка (3) в первое из рассматриваемых уравнений дает

$$\int_0^{\infty} [1 - g(\lambda)] J_0(\lambda\alpha) d\lambda \int_0^a \varphi(t) \cos \lambda t dt = V \quad (0 \leq \alpha \leq a), \quad (5)$$

где $g(\lambda) = 1 - 2\lambda\beta_0 I_0(\lambda\beta_0) K_0(\lambda\beta_0)$.

Принимая во внимание соотношения*

$$\int_0^{\infty} J_0(\lambda\alpha) \cos \lambda t d\lambda = \begin{cases} (\alpha^2 - t^2)^{-1/2}, & 0 \leq t < \alpha, \\ 0, & t > \alpha, \end{cases} \quad (6)$$

$$\int_0^{\infty} g(\lambda) J_0(\lambda\alpha) \cos \lambda t d\lambda = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} [G(t - \alpha \sin \theta) + G(t + \alpha \sin \theta)] d\theta,$$

* Второе из этих соотношений получается путем замены функции Бесселя ее представлением через интеграл Пуассона ((5), стр. 30).

е $G(x)$ — косинус-преобразование Фурье от $g(\lambda)$

$$G(x) = \int_0^{\infty} g(\lambda) \cos \lambda x d\lambda, \quad (7)$$

и можем записать уравнение (5) в виде

$$\int_0^{\alpha} \frac{\varphi(t) dt}{\sqrt{\alpha^2 - t^2}} - \frac{1}{\pi} \int_0^{\alpha} \varphi(t) dt \int_0^{\pi/2} [G(t - \alpha \sin \theta) + G(t + \alpha \sin \theta)] d\theta = V \quad (8)$$

$$(0 \leq \alpha \leq a)$$

и, если положить в первом интеграле $t = \alpha \sin \theta$,

$$\int_0^{\pi/2} \left\{ \varphi(\alpha \sin \theta) - \frac{1}{\pi} \int_0^a \varphi(t) [G(t - \alpha \sin \theta) + G(t + \alpha \sin \theta)] dt \right\} d\theta = V$$

$$(0 \leq \alpha \leq a). \quad (9)$$

Последнее равенство удовлетворится, если $\varphi(t)$ будет решением интегрального уравнения Фредгольма

$$\varphi(x) - \frac{1}{\pi} \int_0^a \varphi(t) [G(t - x) + G(t + x)] dt = \frac{2V}{\pi}. \quad (10)$$

Функция $G(x)$ может быть выражена через полные эллиптические интегралы первого и второго рода

$$G(x) = \frac{1 - k^2}{2\beta_0 k} [K(k) - E(k)] \quad (11)$$

модулем

$$k = \frac{|x|}{\sqrt{x^2 + 4\beta_0^2}}.$$

В дальнейшем удобно перейти к безразмерным величинам, положив

$$x = a\xi, \quad t = a\tau, \quad \varphi(x) = \frac{2V}{\pi} \psi(\xi), \quad \varphi(t) = \frac{2V}{\pi} \psi(\tau), \quad \frac{h}{R} = \rho. \quad (12)$$

Уравнение (10) принимает тогда вид

$$\psi(\xi) - \frac{\rho}{\pi} \int_0^1 \psi(\tau) \left\{ \frac{1 - \mu^2}{\mu} [K(\mu) - E(\mu)] + \frac{1 - \nu^2}{\nu} [K(\nu) - E(\nu)] \right\} d\tau = 1 \quad (13)$$

$$(0 \leq \xi \leq 1),$$

е

$$\mu = \frac{\rho |\tau - \xi|}{\sqrt{1 + \rho^2 (\tau - \xi)^2}}, \quad \nu = \frac{\rho (\tau + \xi)}{\sqrt{1 + \rho^2 (\tau + \xi)^2}}.$$

В предположении, что ψ известно, распределение потенциала может быть найдено по формуле (1), после чего легко определяются значения поверхностной плотности, суммарный заряд и емкость проводника.

Наиболее простой результат получается для емкости сегмента, именно

$$C = \frac{2R}{\pi} \int_0^1 \psi(\tau) d\tau. \quad (14)$$

Фактическое построение функции ψ производится путем решения уравнения (13) численными методами. Для малых значений параметра решение рассматриваемого уравнения может быть найдено в виде разложения по степеням этого параметра, что приводит к следующему выражению для емкости сегмента:

$$C = \frac{2R}{\pi} \left[1 + \frac{1}{12} (2\rho)^2 - \frac{1}{48} (2\rho)^4 + \frac{31}{3360} (2\rho)^6 - \frac{1829}{128 \cdot 2835} (2\rho)^8 + \right. \\ \left. + \frac{99149}{1024 \cdot 31185} (2\rho)^{10} - \dots \right] \quad (0 \leq \rho \leq 1/2). \quad (15)$$

Как показывают численные расчеты, эта формула дает значения емкости с точностью до 0,1%.

В заключение заметим, что предлагаемый метод решения электростатической задачи легко распространяется на случай, когда проводник имеющий форму параболоидального сегмента, находится в произвольном внешнем поле, обладающем осевой симметрией.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. J e a n s, The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism, Cambridge, 1946.
- ² N. N. L e b e d e v, Techn. Phys. USSR, 4, № 1, 3 (1937). ³ Ch. S n o w, Hypergeometric and Legendre Functions with Applications to Integral Equations of Potential Theory, Washington, 1952.
- ⁴ К. А. Б р е у с, Укр. матем. журн., 2, № 1, 86 (1950).
- ⁵ Г. Н. В а т с о н, Теория бесселевых функций, ИЛ, 1949.

К. Н. БАРАНСКИЙ

ВОЗБУЖДЕНИЕ В КВАРЦЕ КОЛЕБАНИЙ ГИПЕРЗВУКОВЫХ ЧАСТОТ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 12 I 1957)

В настоящее время единственным методом исследования упругих свойств веществ на гиперзвуковых частотах (10^9 — 10^{10} гц) служит изучение тонкой структуры спектральных линий света, рассеянного на тепловых волнах ⁽¹⁾. Эта методика для твердых тел осложнена низкой интенсивностью рассеянного света. Естественно поэтому стремление использовать ультразвуковые методы для возбуждения колебаний названного диапазона. Однако в настоящее время область применения ультразвуковых методов ограничивается практически частотами порядка 1 — $2 \cdot 10^8$ гц. Лишь в работах Ринго и др. ⁽²⁾ и С. Я. Соколова ⁽³⁾ была достигнута частота ультразвука $1 \cdot 10^9$ гц. Авторы этих работ для достижения возможно больших частот ультразвука шли по пути изготовления очень тонких кварцев с большой частотой собственных колебаний, чтобы на высоких частотах возбуждать в них сравнительно низкие гармоники *. Техника подведения напряжения к пьезокварцу остается в ультразвуке неизменной для всех частот от 10^5 до 10^9 гц. Ультравысокочастотная техника для этих целей, даже при частоте $1 \cdot 10^9$ гц, не используется.

Мы считали, что для повышения частоты ультразвука необходимо, используя современные резонансные методы у. к. в., разработать способ создания в кварце больших напряженностей высокочастотного электрического поля. Решение этой, основной для генерации гиперзвука, задачи могло бы дополнить и освободить экспериментальную технику от необходимости пользоваться тонкими кварцевыми пластинками и, что более важно, позволить оптически исследовать процессы, происходящие на гиперзвуковых частотах в массивном кварце.

В качестве источников высокочастотного поля мы остановились на генераторах непрерывных синусоидальных колебаний, собранных с контурами в виде коаксиальных резонаторов на керамических лампах (ГИ-116). Эти генераторы давали возможность плавно изменять частоту поля от $1 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^9$ гц и могли отдавать полезную мощность 5 — 10 вт (в работе Ринго и др. мощность генератора была 50 — 100 вт). Мощность выбранных нами генераторов соответствовала высоким резонансным качествам систем, в которые включался пьезокварц.

Соответственно высказанным соображениям и осуществлялся монтаж кварца. Именно, на частотах $1 \cdot 10^8$ — $1 \cdot 10^9$ гц кварцевая пластина зажималась между металлическими обкладками, которые подключались к коаксиальной линии, один конец которой был связан с генератором, а другой закорочен поршнем. В линии создавалась система стоячих электромагнитных волн и, перемещая поршень, можно было подводить к месту подключения обкладок кварца одну из пучностей электрического поля. При

* Так, Ринго и др. пользовались кварцевой пластинкой толщиной $0,038$ мм и возбуждали в ней сотую гармонику ее основного тона.

частотах выше $1 \cdot 10^9$ гц кварцевая пластина помещалась в настраиваемый поршнем коаксиальный резонатор, связанный с генератором 50-омным кабелем.

Продольные колебания вдоль оси X возбуждались в прямоугольных кварцевых пластинах, ребра которых были ориентированы по кристаллографическим осям X , Y , Z и имели размеры, соответственно, 15; 50; 20 мм. Для обнаружения колебаний в кварце использовалось явление дифракции света на ультразвуке.

Примененная методика позволила возбудить в толстой кварцевой пластине звуковые колебания широкого диапазона частот вплоть до $2 \cdot 10^9$ гц и наблюдать при этом диффракционные спектры 1-го порядка. Собственная частота пластины была 240 кгц. При частотах выше $3 \cdot 10^8$ гц четные и нечетные гармоники возбуждались одинаково интенсивно, поэтому частоты ультразвука следовали друг за другом через интервалы в 240 кгц. В области частот выше $6 \cdot 10^8$ гц колебания в пластине возбуждались при любом значении частоты генератора: интенсивность диффракционных спектров не зависела от частоты. Это связано с тем, что ширина резонансной кривой кварцевой пластины на этих частотах становится больше интервала частот между ее гармониками. При этом в кварце возбуждаются бегущие волны.

Таким образом, применение в области гиперзвуковых частот толстых пластин X -среза кварца позволило при помощи одной пластины получать любую частоту звука, что очень выгодно для проведения исследований частотной зависимости упругих свойств веществ.

Проведенные диффракционным методом измерения скорости продольных волн в кварце при 20° показали, что она остается в пределах точности наших измерений ($\pm 1\%$) постоянной во всем исследованном диапазоне частот и равна 5750 м/сек. При частоте $1,64 \cdot 10^9$ гц такое значение скорости получается из условия, что угол дифракции для ртутной линии $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ равен $9^\circ 28'$, а длина звуковой волны $\Lambda = 3,52 \cdot 10^{-4}$ см. Измеренные диффракционным методом значения добротности кварцевых пластин на частоте $5 \cdot 10^8$ гц варьировали от 2500 до 7300.

В качестве первого использования разработанной методики было проведено исследование особенностей явления дифракции света на ультразвуке высоких частот, теоретически экспериментально рассмотренных С. М. Рытовым в 1935 г. (4). Он показал, что когда отношение $\lambda l / \Lambda^2$ (l — длина пути света в ультразвуковом поле) становится больше единицы, объемный характер ультразвуковой решетки должен сказываться в явлении селективного (брэгговского) отражения света. При этом интенсивность света длины волны λ , диффрагированного под углом φ будет максимальна, если угол θ между направлением падающего света и плоскостью фронта звуковой волны удовлетворяет условию $\theta = \lambda / 2\Lambda = \varphi / 2$.

Действительно селективное отражение имеет место уже на частотах $1 - 2 \cdot 10^8$ гц и проявляется в асимметрии интенсивностей спектров $+1$ -го и -1 -го порядков. При частотах выше $2 \cdot 10^8$ гц, меняя знак угла θ , можно только поочередно наблюдать спектры или $+1$ -го или -1 -го порядков. При дальнейшем повышении частоты требования к точности установке угла θ возрастают. Например, на частотах порядка $1 \cdot 10^9$ гц для наблюдения желтых или зеленой линий ртути необходимо устанавливать разные значения угла θ .

Согласно теории С. М. Рытова при заданном значении угла θ интенсивность диффрагированного света отлична от нуля в интервале углов от $\varphi_1 = 2\theta - n\Lambda/l$ до $\varphi_2 = 2\theta + n\Lambda/l$, которому соответствует интервал длин световых волн $\Delta\lambda = 2n\Lambda^2/l$, где n — показатель преломления среды. Действительно, при частотах выше $2 \cdot 10^8$ гц и при использовании лампы сплошного спектра в картине дифракции наблюдается лишь узкий участок спектра лампы. Изменяя угол θ , в спектре дифракции можно последовательно наблюдать разные участки сплошного спектра лампы, ширина которых резко сокращается по мере повышения частоты. На частотах $1 - 2 \cdot 10^9$ гц

диффракционный спектр от лампы накаливания имеет вид отдельной линии, угловая ширина которой не превышает ширины линий в диффракционном спектре ртутной лампы высокого давления на тех же частотах. Таким образом, гиперзвуковая решетка в кварце также монохроматизирует свет, как кристаллическая решетка монохроматизирует рентгеновское излучение.

Приношу благодарность И. А. Яковлеву за предложение темы и внимание к работе и Г. П. Мотулевич за ценные дискуссии в ходе работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. F. Gross, Phys. Zs., 35, 756 (1934). ² G. R. Ringo, I. W. Fitzgerald, B. G. Hurdle, Phys. Rev., 72, 87 (1947). ³ С. Я. Соколов, ДАН, 64, 503 (1949).
⁴ С. М. Рытов, ЖЭТФ, 5, 843 (1935).

В. Л. БРОУДЕ, В. В. ЕРЕМЕНКО и Э. И. РАШБА

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛАМИ CdS*

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 7 I 1957)

Работами Е. Ф. Гросса с сотр. ⁽¹⁾ показано, что в спектре поглощения монокристаллов CdS при 4,2° К обнаруживается ряд узких полос. Эти полосы расположены у края сплошного поглощения и интерпретируются в ⁽¹⁾ как экситонные.

При исследовании влияния температурных напряжений на спектры поглощения кристаллов CdS ⁽²⁾ была обнаружена сильная изменчивость полос спектра при переходе от образца к образцу. В связи с этим было предпринято исследование спектров монокристаллов гексагональной модификации CdS при 20,4° К в поляризованном свете. Исследовались образцы, полученные испарением Cd и S в атмосфере Ar, испарение Cd в атмосфере H₂S + H₂ и испарением CdS (перекристаллизация)**.

Образцы имели различную огранку и качество поверхности. Среди них были совершенные гладкие лепестки, кристаллы с мелким и крупным рифлением и двойники с косым угасанием относительно двойниковой оси. Толщина образцов изменялась от 1 до 100 μ . Спектры исследовались с помощью поляризационного микропроектора ⁽³⁾, благодаря чему на плоскости щели спектрографа проектировалось увеличенное в 20 раз изображение кристалла. Используя кристалл исландского шпата, на фотопластинке одновременно фиксировали две компоненты спектра, соответствующие поляризации светового вектора вдоль гексагональной оси *c* и по перпендикуляру к ней. Перемещением криостата можно было наводить на щель любое место кристалла и получать спектр от участка с размерами 0,1 × 0,0015 мм².

На рис. 1а приведена схема спектра поглощения кристалла CdS в поляризованном свете. Спектр содержит 10 сравнительно узких полос, расположенных в интервале 20400—20600 см⁻¹, и несколько более широких полос, расположенных на непрерывном фоне, от которого они отделяются только в самых тонких кристаллах. В более коротковолновой области около 21100 см⁻¹ начинается сплошное поглощение***.

Прежде всего обращает на себя внимание слабая поляризация полос №№ 9 и 10, которые отчетливо проявляются в обеих компонентах спектра. Действительно, в кристалле с симметрией C_{6v}^4 все узкополосное собственное поглощение должно быть сильно поляризовано, т. е. каждая линия может присутствовать либо в компоненте, параллельной *c*, либо в перпендикулярной *c*; более того, сильно поляризованным должно быть также поглощение

* Доложено на заседании ученого совета Института физики АН УССР 3 XII 1956 г.

** Все исследованные образцы были изготовлены в лаборатории И. Б. Мизецкой. Пользуемся случаем выразить нашу благодарность И. Б. Мизецкой и В. Д. Фурсенко, любезно предоставивших их в наше распоряжение.

*** В сильном поглощении за 21100 см⁻¹ пока не удалось обнаружить структуры, и оно выглядит сплошным. Однако не исключена возможность, что исследование еще более тонких образцов при 4,2° К позволит более подробно изучить эту область поглощения.

близии вакантных узлов и любых других дефектов*, имеющих ось симметрии третьего порядка. Поэтому полосы №№ 9 и 10 можно связать только поглощением атомов приповерхностного слоя или с расположенными в объеме несимметричными дефектами. Вторая важная особенность состоит в том, что не только в разных образцах, но и на различных участках одного и того же образца интенсивность всех полос №№ 1—10, их поляризация и положение в спектре могут быть различными. Поэтому на рис. 1а указаны пределы частот, в которых в разных лучах расположены наиболее характерные полосы №№ 4 и 10; спутники этих полос обычно смещаются вместе с ними.

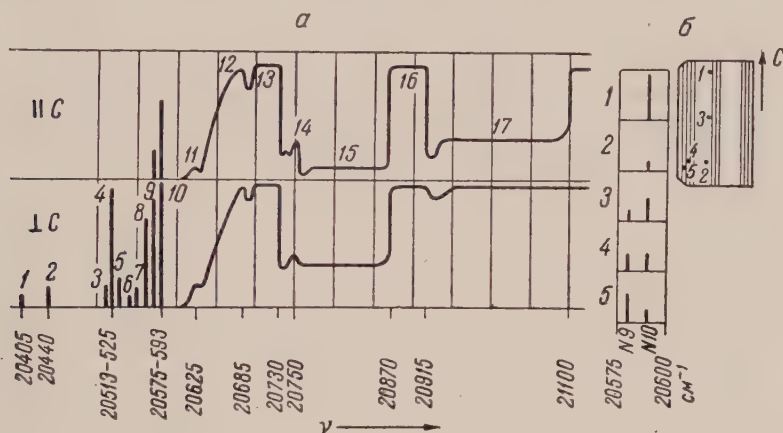


Рис. 1

Особенно удобно наблюдать изменения в группе полос №№ 8—10, уединенно расположенной в *c*-компоненте; это позволяет по фотографиям более уверенно судить об их изменениях. На рис. 1б показано типичное изменение полос №№ 9 и 10 в *c*-компоненте в пределах одного образца, относительная интенсивность оценена визуально. Рядом помещена схема кристалла с указанием точек, для которых приведены спектры. Аналогичные изменения происходят с полосами №№ 8—10 в компоненте, перпендикулярной *a* и также другими полосами (№№ 4, 6, 7), но мощный фон делает затруднительным их изучение без объективного фотометрирования. Полосы №№ 1, 3, 8 в спектрах ряда кристаллов полностью отсутствуют. Удавалось, например, спроектировать участок кристалла, в спектре которого полоса № 2 оказалась «пунктирной», исчезая и вновь появляясь по высоте щели.

Хотя все полосы, кроме №№ 9 и 10, как правило, сильно поляризованы и отсутствуют в *c*-компоненте, в нескольких образцах сильно ослабленные полосы №№ 4 и 8 удалось наблюдать в *c*-компоненте спектра; в спектре отдельных участков одного из образцов деполяризация полосы № 8 была необычайно сильна.

Резкая изменчивость полос №№ 1—10 при переходе от кристалла к кристаллу, и в особенности в пределах одного кристалла, как нам представляется, служит свидетельством того, что они не могут быть связаны с собственным поглощением и деальной решетки (в том числе и экситонным поглощением) и обусловлены наличием дефектов.

Для того чтобы установить локализацию дефектов, ответственных за полосы №№ 9 и 10, было проведено 2-минутное травление различных образцов в HCl 1 : 1. После травления интенсивность полосы № 10 резко возросла, и она оказывалась очень сильной даже в тех участках кристалла,

* Под дефектами понимаются любые нарушения правильной кристаллической структуры, включая вакансии, примесные центры, дислокации и т. п.

в спектрах которых до травления она отсутствовала. Следовательно, поглощение в этом случае, по крайней мере частично, локализовано в поверхностном слое, подвергнувшемся искажению при травлении. Можно думать, что дефекты, ответственные за поглощение в остальных, сильно поляризованных полосах распределены в объеме.

Естественно предположить, что близость полос №№ 1—10 к сплошному поглощению вызвана тем, что они обусловлены не возбуждением слабосвязанных электронов, принадлежащих дефектам, а переходами электронов, принадлежащих соседним с дефектами ионам основного вещества (т. е., что они в известной степени аналогичны α - и β -полосам в спектрах щелочно-галогидных кристаллов ⁽⁴⁾). Если это соответствует действительности, то можно ожидать существования в инфракрасной области спектра полос примесного поглощения, с которыми связаны некоторые из полос №№ 1—10 и «тенью» которых они являются. Интересно также выяснить, существует ли корреляция между фотоэлектрической чувствительностью кристаллов и интенсивностью полос №№ 1—10 в спектрах. Работа в этом направлении в настоящее время проводится.

Как было отмечено С. И. Пекаром при обсуждении настоящей работы экспериментам по поглощению не противоречит также предположение, что некоторые из полос №№ 1—10 обусловлены переходами в экситонные состояния, которые запрещены в идеальной решетке и разрешаются вследствие нарушения ее правильности внутренними деформациями. Рассмотрение методом теории групп показывает, что лишь немногие виды деформаций в решетке C_{6v}^4 могут привести к наблюдаемой на эксперименте поляризации полос поглощения №№ 1—7 в плоскости, перпендикулярной оси c . Наиболее простым из них является изгибание плоскости, перпендикулярной c с сохранением оси второго порядка. Однако ввиду незакономерного изменения относительных интенсивностей отдельных полос при переходе от кристалла к кристаллу и в особенности в пределах одного образца, весь набор полос №№ 1—10 не может быть отнесен за счет разрешения запрещенных переходов.

Были исследованы также спектры люминесценции монокристаллов CdI_2 при температуре 20,4° К*. Наблюдалась как зеленая, так и голубая люминесценция ⁽⁵⁾. Не останавливаясь на подробном описании всех деталей спектра и его температурной зависимости, отметим одну его важную особенность. В спектре очень тонкого кристалла (выбор малой толщины диктовался необходимостью уменьшить реабсорбцию) наблюдались узкие полосы голубой люминесценции, соответствующие по частотам полосам поглощения 1, 2, 4, 8—10; это согласуется с работой ⁽⁶⁾, где указывается на совпадение ряда полос люминесценции при 77° К и поглощения при 4,2° К. Кроме того, в спектре видны более длинноволновые полосы голубой люминесценции ⁽⁷⁾ и серия более широких полос зеленой люминесценции. По нашему мнению, одновременное присутствие в спектре люминесценции указанных шести полос является свидетельством того, что они связаны не с экситонными состояниями, а с электронными переходами вблизи дефектов. Действительно, при 20,4° К ($kT = 14$ см⁻¹) люминесценция может проходить одновременно с системы уровней (1—10), расположенных в интервале, достигающем ~ 200 см⁻¹, только в том случае, если в возбужденном состоянии не успевает установиться равновесное распределение, что представляется крайне маловероятным для экситонных состояний. Это возможно лишь, если эти уровни принадлежат пространственно разделенным дефектам.

В заключение необходимо отметить, что в широких полосах №№ 11—17 присутствующих в обоих компонентах спектра, нам не удалось найти различия, и они оказались практически неизменными у всех образцов и н

* Свет люминесценции, возбуждаемый сквозь черный вудовский фильтр, прежде чем попасть на щель спектрографа, проходил через образец (так называемое фотографирование на просвет).

сех участках. Мы надеемся, что последующие измерения интенсивности позволят полностью отделить поглощение, обусловленное наличием дефектов, от поглощения идеальной решетки и выяснить структуру края собственного поглощения в кристалле CdS.

Мы пользуемся случаем выразить искреннюю благодарность акад. УССР Е. Е. Лашкареву и чл.-корр. АН УССР А. Ф. Прихотько за обсуждение настоящей работы и ряд ценных замечаний при ее выполнении.

Институт физики
Академии наук УССР

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ДАН, **102**, 485 (1955); Е. Ф. Гросс, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 89 (1956). ² В. Л. Броуде, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия, **2**, в. 3 (1957). ³ В. Л. Броуде, О. С. Медведев, Зав. лаб., **17**, 486 (1951). ⁴ F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 7 (1954). ⁵ L. R. Furlong, C. F. Ravillion, Phys. Rev., **98**, 954 (1955). ⁶ Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ, **26**, 1369 (1955). ⁷ E. Grillot, J. Phys. Radium, **17**, 4 (1956).

Б. С. НЕПОРЕНТ и В. П. КЛОЧКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 I 1957)

При исследованиях ^(1, 2) флуоресценции паров β -нафтиламина один из нас установил зависимость коэффициента поглощения паров от их упругости. В дальнейшем, при изучении спектров поглощения и флуоресценции семейства замещенных фталимидов ⁽³⁻⁵⁾, мы не нашли существенных изменений спектров поглощения паров в зависимости от их давления, изменяющегося в сравнительно узких пределах вблизи 0,1 мм рт. ст. Наряду с этим мы совместно с А. А. Солодовниковым ⁽⁶⁾ установили, что добавление гелия к парам 3-диметиламино-6-аминофталимида вызывает уменьшение их коэффициента поглощения со своеобразными зависимостями от упругости паров фталимида, аналогичными тем, которые были обнаружены в ⁽²⁾ для паров β -нафтиламина. Этот результат показывает, что между молекулами 3-диметиламино-6-аминофталимида существует взаимодействие, проявляющееся при значительно меньших упругостях, чем использование при измерениях поглощения в ^(4, 5). В связи с этим представляло интерес исследовать зависимость спектров поглощения паров ряда ароматических соединений от их концентрации, изменяющейся в широких пределах.

В качестве объектов исследования были выбраны соединения, принадлежащие согласно классификации, предложенной в ^(3, 7), к различным категориям, а именно: антрацен (I), 3-ацетиламинофталимид (II), 3-аминофталимид (III) и 3-диметиламино-6-аминофталимид (IV). Молекулы вещества II обладающего спектрами с частично разрешенной структурой, относятся к простым многоатомным молекулам. У веществ II, III и IV были найдены ^(4, 5) сплошные спектры. Они относятся к сложным многоатомным молекулам, причем от II к III и IV происходит переход от модуляционных спектров к спектрам затухания.

Измерения производились на установке, описанной в ⁽⁵⁾, причем для больших концентраций (давление паров $\sim 5-0,1$ мм рт. ст.) были использованы кварцевые кюветы длиной 2 и 40 см, а для измерений при меньших концентрациях (давление паров $10^{-1}-10^{-3}$ мм рт. ст.) была построена по схеме Уайта ⁽⁷⁾, усовершенствованной Бернштейном и Герцбергом ⁽⁸⁾, кювета многократного прохождения, позволяющая осуществлять измерения с длиной оптического пути до 40 м. Радиус кривизны зеркал кюветы равен 1 м. Упругости паров производных фталимида в зависимости от температуры были определены одним из нас ⁽⁹⁾.

Результаты основных исследований представлены на рис. 1, на котором по оси ординат отложены относительные значения коэффициента поглощения $\epsilon_{\text{отн}} = \epsilon/\epsilon_{\text{макс}}$. Значения концентраций, к которым относятся кривые на рис. 1, а также значения интенсивностей полос приведены в табл. 1.

Из рисунка следует, что при изменениях концентрации в определенном интервале происходят изменения формы спектров поглощения, причем характер изменений и, главным образом, область концентраций, в которых эти изменения происходят, зависят от рода изучаемых молекул.

Рассмотрим характер этих изменений на примере паров 3-аминофталимида, исследованных в наиболее широком интервале концентраций ($60 \cdot 10^{15}$ — $0,038 \cdot 10^{15}$ молекул/см³ или $3,6$ — $1,9 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Уменьшение концентрации от $60 \cdot 10^{15}$ до $2,5 \cdot 10^{15}$ молекул/см³ не вызывает никаких изме-

Таблица 1

Вещество	Т-ра паров, °К	Давление, мм рт. ст.	Концентрация $C \cdot 10^{15}$, молекул/см ³	Длина оптическ. пути, см	Обозначения на рис. 1
I. Антрацен	493	$1,85 \cdot 10^{-1}$	3,6	42	a
	493	$1,74 \cdot 10^{-1}$	3,4	42	б
	493	$9,3 \cdot 10^{-2*}$	1,8	42	в
	493	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,95	42	г
II. 3-ацетиламинофталимид	498	$3,25 \cdot 10^{-1}$	6,3	42	a
	498	$8,6 \cdot 10^{-2}$	1,6	42	в
	498	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,7	42	б
	498	$2,6 \cdot 10^{-2*}$	0,5	42	г
	498	$2 \cdot 10^{-2}$	0,39	42	г
III. 3-аминофталимид	518	3,58	60	2	a
	493	$1,25 \cdot 10^{-1*}$	2,55	42	а
	493	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1,26	42	г
	463	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,47	400	б
	463	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,25	400	
	463	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,105	1600	д
	463	$3,15 \cdot 10^{-3*}$	0,065	2000	в
	463	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,038	3200	в
IV. 3-диметиламино-6-аминофталимид	503	$1,17 \cdot 10^{-1}$	2,26	42	б
	450	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,11	1600	в
	450	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,07	1600	в

* Давления, при которых прекращаются изменения спектров.

нений в форме спектра. Дальнейшее понижение концентрации до $0,1 \cdot 10^{15}$ молекул/см³ сопровождается небольшим сужением полосы и постепенным ее смещением в сторону больших частот, а затем появлением следов колебательной структуры спектра (излом кривой), которая при дальнейшем понижении концентрации от $0,065 \cdot 10^{15}$ до $0,038 \cdot 10^{15}$ молекул/см³ не становится более резкой — вид спектра перестает зависеть от концентрации. Таким образом, область концентраций паров 3-аминофталимида, в которой происходит изменение формы спектра, заключена примерно в интервале $0,1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{15}$ молекул/см³.

Другие вещества были исследованы в более узкой области концентраций, тем не менее из приведенных данных следует, что в случае 3-ацетиламинофталимида прекращение изменений формы спектра при понижении давления происходит при концентрации $0,5 \cdot 10^{15}$ молекул/см³, а в случае антрацена — при концентрации $1,8 \cdot 10^{15}$ молекул/см³.

Таким образом, по мере перехода от антрацена к 3-аминофталимиду наблюдается уменьшение нижней граничной концентрации, при которой начинаются изменения формы спектров, т. е. межмолекулярные взаимодействия усиливаются с увеличением степени внутримолекулярных взаимодействий (⁴, ⁵).

Форма спектров исследованного нами 3-диметиламино-6-аминофталимида не изменяется даже при понижении концентрации до $0,07 \cdot 10^{15}$ молекул/см³. Отсюда следует, что либо изменения спектра наступают при еще меньших концентрациях, чем в случае 3-аминофталимида, либо в рассматриваемом случае эти взаимодействия не могут оказать влияния на фор-

му спектральной полосы, представляющей спектр затухания, механизм образования которого, по-видимому, отличен от такового для веществ I, II, III⁽¹⁰⁾. Второе предположение представляется более вероятным, поскольку влияние гелия на спектры 3-диметиламино-6-аминофталимида по-

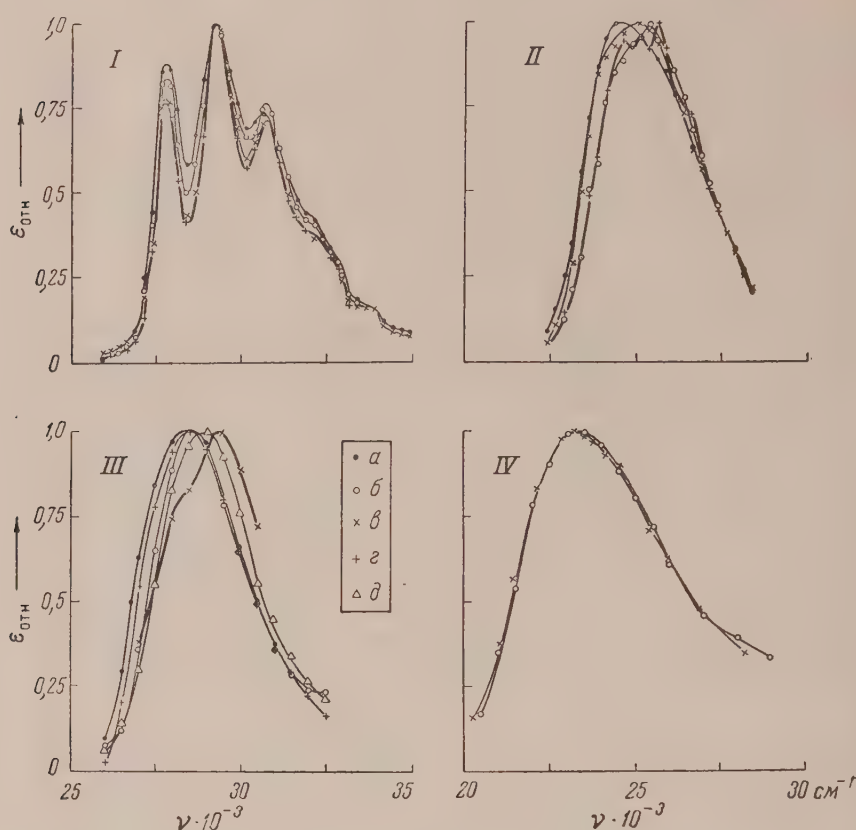


Рис. 1

казывает⁽⁶⁾, что рассматриваемые взаимодействия в данном случае имеют место.

В наших исследованиях^(4, 5) спектров замещенных фталимидов, которые были проведены при упругостях паров от 0,1 до 0,4 мм рт. ст., на основании независимости спектров поглощения паров от упругости был сделан вывод, что сплошной характер полученных спектров обязан своим происхождением исключительно внутримолекулярным взаимодействиям. Результаты настоящего исследования показывают, что в действительности форма спектров первых членов исследованного ряда определяется не только внутри-, но и межмолекулярными взаимодействиями. По мере увеличения степени внутримолекулярных взаимодействий, по степени которых вещества были расположены в ряд в работе⁽⁴⁾, влияние межмолекулярных сил на спектры ослабляется.

Следует сделать несколько предварительных замечаний относительно природы рассматриваемых межмолекулярных взаимодействий.

Из приведенных данных следует, что межмолекулярные взаимодействия, вызывающие изменение формы спектров, происходят либо на больших расстояниях порядка сотен ангстрем, либо же — если соответствующие возмущения молекулярных систем происходят при близком столкновении — возмущенное состояние молекулы сохраняется в течение 10^{-7} — 10^{-5} сек.

сле столкновения. Мы не располагаем данными, которые позволили бы сделать выбор между этими двумя крайними точками зрения.

Следует заметить, что допущение столкновения между исследуемыми молекулами приводит к изменениям их строения, сохраняющимся в течение относительно длительного промежутка времени порядка 10^5 сек., эквивалентно предположению, что переход молекулы из возмущенного состояния нормальное сопряжен с преодолением некоторого потенциального барьера. Допущение взаимодействия на больших расстояниях эквивалентно предположению, что относительно слабые межмолекулярные взаимодействия могут вызвать такие изменения ядерного строения молекулы или состояния электронной оболочки, которые приводят к заметному изменению характера электронных спектров. Расчеты, проведенные Коульсоном и Дейнсом⁽¹¹⁾, а также Хо и Хершфельдером⁽¹²⁾ с использованием предложенного Лондоном⁽¹³⁾ метода «монопольей», показывают, что в случае протяженных молекул с конъюгированными связями взаимодействия между электронными оболочками составляют преобладающую часть дисперсионных сил. Можно ожидать поэтому, что межмолекулярные взаимодействия в нашем случае вызывают некоторые смещения подвижных π -электронных оболочек. Эти смещения и могут быть причиной размытия спектров.

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. С. Непорент, ЖФХ, **21**, 1111 (1947). ² Б. С. Непорент, ДАН, **35** (1950). ³ Б. С. Непорент, ЖЭТФ, **21**, 172 (1961). ⁴ Б. С. Непорент, В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, **92**, 927 (1953). ⁵ В. П. Клочков, ЖФХ, **29**, 1432 (1955). ⁶ Б. С. Непорент, А. А. Солодовников, Оптика спектроскоп., **1**, 951 (1956). ⁷ J. U. White, JOSA, **32**, 285 (1942). ⁸ H. J. Bernstein, C. Herzberg, J. Chem. Phys., **16**, 30 (1948). ⁹ В. П. Клочков, ЖФХ, **30**, 2823 (1956). ¹⁰ Б. С. Непорент, ЖФХ, **30**, 1048 (1956). ¹¹ C. A. Coulson, P. L. Davies, Trans. Farad. Soc., **48**, 777 (1952). ¹² E. F. Haugh, O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **23**, 1778 (1955). ¹³ F. London, J. Phys. Chem., **46**, 305 (1942).

К. И. РОЗГАЧЕВ и В. А. ФАБРИКАНТ

О СТУПЕНЧАТОМ ВОЗБУЖДЕНИИ АТОМОВ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 9 I 1957)

До сих пор имелись только косвенные экспериментальные данные о процессах ступенчатого возбуждения атомов электронными ударами ⁽¹⁾. Теоретические оценки вероятностей процессов ступенчатого возбуждения носят приближенный характер ⁽²⁾. При этих процессах предварительно возбужденный атом испытывает неупругое соударение с электроном, переводящее этот атом на более высокий энергетический уровень. Потенциал возбуждения уже возбужденного атома может быть значительно ниже потенциала прямого возбуждения. Последнее обстоятельство приводит к тому, что в процессах ступенчатого возбуждения до верхних энергетических уровней должна участвовать гораздо большая доля всех электронов плазмы разряда, чем в процессах прямого возбуждения. Кроме того, эффективное сечение возбужденного атома должно превышать эффективное сечение нормального атома. Все это делает роль ступенчатых процессов в газовом разряде очень важной.

Цель настоящей работы состояла в прямом экспериментальном доказательстве существования процессов электронного ступенчатого возбуждения и в определении параметров, характеризующих эти процессы. Наши эксперименты являются электронным аналогом известных опытов Фюхтбауэра и Вуда по ступенчатому оптическому возбуждению атомов ⁽³⁾.

В качестве объекта исследований был выбран видимый триплет ртути (5461; 4358; 4047 Å) с потенциалом возбуждения 7,73 эв (уровень 7^3S_1). В этом случае возможно ступенчатое возбуждение с уровней $6^3P_{0,1,2}$ и 6^1P_1 . Особенно большие концентрации атомов должны быть на метастабильных уровнях $6^3P_{0,2}$.

Атомы ртути могут быть возбуждены до уровней $6P$ либо электронными ударами, либо облучением резонансными линиями. Второй способ имеет ряд преимуществ, но связан с усложнением экспериментальной методики, и поэтому будет использован нами позднее.

В настоящей работе был применен первый метод. Экспериментальная трубка с электронной пушкой, дающей медленные электроны, имела конструкцию, предложенную Ханле и Шаффернихтом ⁽⁴⁾. Излучение видимого триплета регистрировалось при помощи спектрографа ИСП-51 как фотографически, так и 13-каскадным фотоумножителем с сурмяно-цезиевым катодом. Фототоки усиливались по схеме Дюбриджа—Брауна с лампой ЭМ-4. Максимальная энергия электронов контролировалась по методу задерживающего поля.

Для наблюдения ступенчатых процессов следует либо повышать силу тока, либо повышать давление паров ртути в экспериментальной трубке. Наши опыты показали, что хорошие результаты дает повышение давления до 0,5—1 мм рт. ст. При таких давлениях и при токах на коллектор порядка 5—10 μ а был получен явный эффект ступенчатого возбуждения.

На рис. 1 изображена одна из экспериментальных кривых для зеленой линии 5461 \AA . По оси абсцисс отложена энергия электронов, а по оси ординат — фототок в относительных единицах. Любое свечение наблюдалось, начиная примерно с 5 эв.

Вся часть кривой, лежащая левее $7,73 \text{ эв}$, соответствует актам ступенчатого возбуждения в чистом виде. Крутой подъем кривой при энергиях, превышающих 8 эв , объясняется быстрым нарастанием эффективного сечения для процессов прямого возбуждения.

Положение максимума немного сдвинуто вправо по сравнению с максимумом функции возбуждения уровня 6^3P_1 ($6,6 \text{ эв}$), что вполне естественно. Подробный анализ формы кривой затрудняется тем, что неизвестны точные функции возбуждения уровней $6^3P_{0,2}$ и 6^1P_1 .

Предварительные измерения показали, что интенсивность линий видимого триплета падает в области ступенчатого возбуждения примерно квадратично с ростом силы тока. Такую закономерность следовало ожидать при постоянной продолжительности жизни атомов на уровнях $6P$.

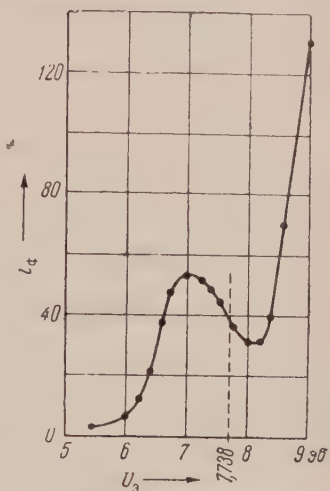


Рис. 1. Зависимость фототока от энергии электронов

Московский энергетический институт
им. В. М. Молотова

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Фабрикант, Ф. Бутаева, И. Цирг, ЖЭТФ, 8, 35 (1938); V. Fabrikant, F. Butaewa, I. Zirg, Sov. Phys., 13, 23 (1938); H. Massey, Burhop, Electron and Ionic Impact Phenomena, Oxford, 1952, p. 68—71. ² Б. Яворский, ЖЭТФ, 17, 315 (1947). ³ C. Füchtbauer, Phys. Zs., 21, 635 (1920); Wood, Phil. Mag., 50, 775 (1925); 4, 466 (1927). ⁴ W. Hanle, W. Schaffernicht, Ann. Phys., 6, 905 (1930).

Н. А. ЧЕРНИКОВ

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ИНТЕГРАЛ СТОЛКНОВЕНИЙ

(Представлено академиком В. А. Фоком 14 I 1957)

Пусть некоторая частица α попадает в вещество, вообще говоря неоднородное и переменной плотности. Частицы, входящие в состав вещества, движутся с различными скоростями. Будем предполагать, что играют роль только парные столкновения частицы α с частицами вещества, а внешние силы, которые, вообще, могут действовать на частицы не влияют на эти столкновения. Будем считать, что все частицы релятивистские, а пространство событий галилеево.

Требуется найти вероятность $T^{-1}(P_0) d\tau$ того, что частица α , отправляясь в некоторый момент времени t_0 из точки x_0, y_0, z_0 с импульсом \mathbf{u}_0 , за промежуток собственного времени $d\tau$ сталкивается с какой-нибудь частицей вещества; m — масса покоя частицы α . Символ P_0 обозначает совокупность $\{x_0, y_0, z_0, t_0, \mathbf{u}_0\}$.

Очевидно,

$$T^{-1}(P_0) = \sum_{\beta} T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0), \quad (1)$$

где $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0)$ определяет соответствующую вероятность столкновения частицы α с определенной частицей β , входящей в состав вещества. Сумма берется по всем частицам вещества. Индекс α в левой части этого равенства мы опустили. Пусть $A_{\beta}(P) dx dy dz du_1 du_2 du_3$ в какой-нибудь инерциальной системе отсчета является вероятностью того, что в момент времени t частица находится в объеме $dx dy dz$ с центром в точке x, y, z , а ее импульс заключен в пределах $m_{\beta}u_k, m_{\beta}(u_k + du_k)$, $k = 1, 2, 3$; m_{β} — масса покоя частицы β . Радиус взаимодействия частиц α и β обозначим $r_{\alpha\beta}(\tilde{v})$, где \tilde{v} — модуль их относительной скорости.

Задача о том, как связана $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0)$ с величинами $A_{\beta}(P)$ и $r_{\alpha\beta}(\tilde{v})$ является частным случаем задачи о вероятности пересечения кривой жизни частицы с гиперповерхностью в пространстве F состояний частицы. В общем виде эта задача поставлена в (1). Состоянием частицы названа совокупность P ее пространственно-временного положения и скорости. В промежутке между двумя последовательными столкновениями частицы β с другими частицами вещества движение частицы β изображается кривой в пространстве F . Эту кривую назовем кривой жизни частицы β в указанном промежутке. Как следует из (1), введенная выше функция $A_{\beta}(P)$, рассматриваемая на произвольной гиперповерхности в F , является плотностью вероятности того, что кривая жизни частицы в каком-нибудь из промежутков между ее столкновениями с другими частицами вещества пересечется с гиперповерхностью S .

Найдем $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0)$ сначала в дорелятивистской механике. Очевидно, столкновение происходит, как только частица β пересекает полусферу радиуса $r_{\alpha\beta}(\tilde{v})$ с центром в месте положения частицы α , направленную выпуклой стороной по вектору относительной скорости $\mathbf{v}_0 = \mathbf{v}$ этих частиц.

(\mathbf{v}_0 — скорость частицы α , \mathbf{v} — скорость частицы β). Уравнения этой полусферы таковы:

$$\begin{aligned} x &= x_0 + r_{\alpha\beta}(\tilde{v}) \{ \sin \tilde{\theta} \cos \tilde{\varphi} \cos \theta - \cos \tilde{\theta} \cos \tilde{\varphi} \sin \theta \cos \varphi + \sin \tilde{\varphi} \sin \theta \sin \varphi \}, \\ y &= y_0 + r_{\alpha\beta}(\tilde{v}) \{ \sin \tilde{\theta} \sin \tilde{\varphi} \cos \theta - \cos \tilde{\theta} \sin \tilde{\varphi} \sin \theta \cos \varphi - \cos \tilde{\varphi} \sin \theta \sin \varphi \}, \\ z &= z_0 + r_{\alpha\beta}(\tilde{v}) \{ \cos \tilde{\theta} \cos \theta + \sin \tilde{\theta} \sin \theta \cos \varphi \}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tilde{v} \sin \tilde{\theta} \cos \tilde{\varphi} = v_{01} - v_1$; $\tilde{v} \sin \tilde{\theta} \sin \tilde{\varphi} = v_{02} - v_2$; $\tilde{v} \cos \tilde{\theta} = v_{03} - v_3$; $0 \leq \theta \leq \pi/2$; $0 \leq \varphi < 2\pi$. Эти уравнения в совокупности с уравнением $t = t_0$ задают в F пятимерную поверхность $\Gamma(P_0)$. Так как мы предположили, что внешние силы не влияют на столкновения частиц, то при рассмотрении столкновений можно считать, что внешних сил нет. Поэтому можно считать, что за промежуток $d\tau$ собственного времени частицы α ее состояние P_0 смещается в пространстве F на бесконечно малый вектор $\{\mathbf{v}_0 d\tau, d\tau, 0, 0, 0\}$ *. При этом на такой же вектор смещается каждая точка поверхности $\Gamma(P_0)$, и эта поверхность заметает шестимерную полосу ΔS . Искомая вероятность $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0) d\tau$ равна вероятности пересечения кривой жизни частицы β с этой полосой. Отсюда находим:

$$T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} r_{\alpha\beta}^2(\tilde{v}) \tilde{v} (d\mathbf{v}) \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} A_{\beta}(x, y, z, t_0, \mathbf{v}) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (3)$$

где x, y, z определены формулами (2). Если значения функции $A_{\beta}(P)$ на полусфере (2) мало отличаются от ее значения в центре x_0, y_0, z_0 полусферы, то $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0)$ принимает обычное выражение:

$$T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{\beta}(x_0, y_0, z_0, t_0, \mathbf{v}) \pi r_{\alpha\beta}^2(\tilde{v}) \tilde{v} (d\mathbf{v}). \quad (4)$$

При таком условии этим способом можно найти $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0)$ и в релятивистской механике **. Нужно только полусферу заменить двумерной площадкой в пространстве событий, перпендикулярной к векторам $\{\mathbf{u}, u_4\}$ и $\{\mathbf{u}_0, u_{04}\}$, с центром в точке x_0, y_0, z_0, t_0 и с мерой $\sigma_{\alpha\beta}(E_{a\alpha})$, равной сечению взаимодействия частиц α и β , где $E_{a\alpha} = mc^2 \left\{ \text{ch} \frac{S_{a\alpha}}{c} - 1 \right\}$,

$\text{ch} \frac{S_{a\alpha}}{c} = u_4 u_{04} - \frac{\mathbf{u} \mathbf{u}_0}{c^2}$, $u_4 = \sqrt{1 + u^2/c^2}$. Если состояние P_0 фиксировано,

то совокупность таких площадок заполняет в пространстве F пятимерную поверхность $\gamma(P_0)$. За промежуток $d\tau$ собственного времени частицы α ее состояние P_0 смещается в пространстве F на бесконечно малый вектор $\{\mathbf{u}_0 d\tau, u_4 d\tau, 0, 0, 0\}$. При этом на такой же вектор смещается каждая точка поверхности $\gamma(P_0)$, и таким образом заметается шестимерная полоска. Искомая вероятность $T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0) d\tau$, как и прежде, равна вероятности пересечения кривой жизни частицы β с этой полоской. Отсюда

$$T_{\alpha\beta}^{-1}(P_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{\beta}(x_0, y_0, z_0, t_0, \mathbf{u}) \sigma_{\alpha\beta}(E_{a\alpha}) c \text{sh} \frac{S_{a\alpha}}{c} da, \quad (5)$$

где $da = \frac{du_1 du_2 du_3}{u_4}$. Таким образом, поставленная задача решена.

* Здесь и далее в релятивистской механике в качестве координат в F выбраны канонические координаты x, y, z, t частицы и координаты u_1, u_2, u_3 ее скорости, равные отношениям пространственных компонент ее импульса к массе покоя.

** Мы ограничиваемся этим условием, потому что в случае произвольного радиуса взаимодействия частиц α и β релятивистское рассмотрение, по-видимому, встречается трудности, связанные с кинематикой системы частиц.

Допустим еще, что время взаимодействия частиц α и β мало. Отправляясь из состояния P^* , частица α за промежуток собственного времени $d\tau$ может столкнуться с частицей β и затем перестать взаимодействовать с ней, находясь в состоянии, принадлежащем элементарной области $d \subset F$ с центром в точке P . При сделанных выше предположениях вероятность такого события равна

$$\delta(x - x^*) \delta(y - y^*) \delta(z - z^*) \delta(t - t^*) \mathcal{L}_{\alpha\beta}(P; a^*) \mu(d) d\tau, \quad (6)$$

где $\mu(d) = dx dy dz dt da$. Пусть дифференциальное сечение рассеяния частицы α со скоростью a^* на частице β со скоростью a' равно

$$d\sigma = H_{\alpha\beta}(E_{a^*a'}, E_{aa'}, \cos \theta_{\pi}) da, \quad (7)$$

где

$$\cos \theta_{\pi} = \frac{\operatorname{ch} \frac{S_{a^*a'}}{c} \operatorname{ch} \frac{S_{aa'}}{c} - \operatorname{ch} \frac{S_{aa^*}}{c}}{\operatorname{sh} \frac{S_{a^*a'}}{c} \operatorname{sh} \frac{S_{aa'}}{c}}. \quad (8)$$

Заменяя в выводе формулы (5) $\sigma_{\alpha\beta}(E_{a,a})$ на $d\sigma$, получим, что входящая в (6) функция $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ имеет вид:

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(P; a^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{\beta}(x, y, z, t, \mathbf{u}') H_{\alpha\beta}(E_{a^*a'}, E_{aa'}, \cos \theta_{\pi}) c \operatorname{sh} \frac{S_{a^*a'}}{c} da'. \quad (9)$$

На основании (1) и полученных здесь результатов можно написать релятивистское кинетическое уравнение движения частицы α в веществе. Пусть T_0^{-1} — вероятность спонтанного распада частицы α в единицу ее собственного времени. Обозначим

$$\mathcal{L}(P; a^*) = \sum_{\beta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(P; a^*), \quad (10)$$

где сумма, как и в (1), берется по всем частицам, входящим в состав вещества. Названное уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} u_4 \frac{\partial A(P)}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla A(P) + u_4 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \left[\frac{\vec{\omega}(P)}{u_4} A(P) \right] + [T^{-1}(P) + T_0^{-1}] A(P) = \\ = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} A(P^*) \mathcal{L}(P; a^*) da^* + Q(P). \end{aligned} \quad (11)$$

Индекс α мы опустили. Разложение функции $A(P; \lambda)$ в ряд по степеням λ в данном случае означает разложение по числу столкновений частицы α в веществе (об остальных обозначениях см. (1)).

Величина

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(P^*) \mathcal{L}(P; a^*) da^* - A(P) T^{-1}(P) \quad (12)$$

является релятивистским интегралом столкновений Больцмана, в котором учтены столкновения частицы α с частицами вещества.

Автор глубоко благодарен акад. В. А. Фоку за обсуждение работы.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
6 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Черников, ДАН, 112, № 6 (1957).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Т. Н. ВЕРБИЦКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 17 XII 1956)

В твердых растворах с титанатом бария даже небольшие добавки к титанату бария могут привести либо к сглаживанию зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры и от напряженности поля, либо, наоборот, к их резкому проявлению.

По аналогии с магнитными материалами, сегнетоэлектрики с высокими нелинейными свойствами получили название «сегнетомягких» материалов. Диэлектрическая проницаемость и индуцированная поляризация в этих материалах достигают максимального значения в том случае, когда сегнетоэлектрик отличается малыми электрострикционными напряжениями. Сегнетоэлектрики с нулевой или малой электрострикцией Г. А. Смоленский предложил считать электрическими аналогами пермаллоя (1).

Знание электрострикции различных видов сегнетокерамики имеет важное значение для выбора материалов, пригодных для электромеханических преобразователей (2,3) и, кроме того, может содействовать выяснению природы сил, определяющих сегнетоэлектрическое поведение вещества (4). В случае твердых растворов изучение электрострикции должно позволить выявить влияние различных катионов на свойства сегнетоэлектриков.

Резко выраженные нелинейные свойства обнаруживают некоторые химические соединения, а также твердые растворы типа $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr})\text{O}_3$ и др. для их получения, кроме цирконата и станната бария, можно использовать разнообразные соединения, включающие ионы олова, циркония и других металлов.

В настоящей статье рассматриваются свойства титаната бария и четырех материалов (№№ 1—4), полученных на основе твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, в которых содержание титаната бария составляет не менее 85 мол. %. По мере увеличения содержания в этих твердых растворах ионов Sn температура Кюри снижается. Она составляет: для титаната бария $+120^\circ$, для состава № 1 $+80^\circ$, для состава № 2 $+65^\circ$, для состава № 3 $+35^\circ$, для состава № 4 $+25^\circ$.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемых составов аналогична полученной для твердых растворов BaTiO_3 — BaSnO_3 , содержащих то же число ионов Sn^{4+} (5). При правильно выбранном режиме обжига диэлектрическая проницаемость ряда твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ в пике достигает значения 20 000, а для некоторых из них даже превышает это значение.

Исследование электрострикции твердых растворов проводилось нами двумя способами. В первом случае в комнатных условиях и при некоторых заданных значениях температуры определялось изменение длины образцов, вызванное подключением постоянного поляризующего поля. Во втором случае измерялось относительное удлинение образца при его нагревании в отсутствие и при наложении электрического поля. Разность полученных значений позволяла судить о величине электрострикции сегнетоэлектри-

ков в широком интервале температур. Область изменения температуры составляла $+20 \div +150^\circ$ и выбиралась таким образом, что охватывала точку Кюри всех пяти составов. Измерительной установкой в обоих случаях служил кварцевый dilatометр, по конструкции не отличающийся от описанного в работе (5). Постоянная прибора равнялась 6050. Образцы имели форму вытянутых параллелепипедов высотой 50 мм, сечением $5 \times (0,5 \div 1,0)$ мм. Напряженность электрического поля изменялась от 0 до $3 \div 3,5$ кв/мм. Удлинение образцов измерялось в направлении, перпендикулярном к поданному напряжению. Из кривых относительного удлинения $\Delta l/l$ в функции E и t методом графического дифференцирования были получены значения коэффициентов электрострикции и линейного расширения α сегнетоэлектриков.

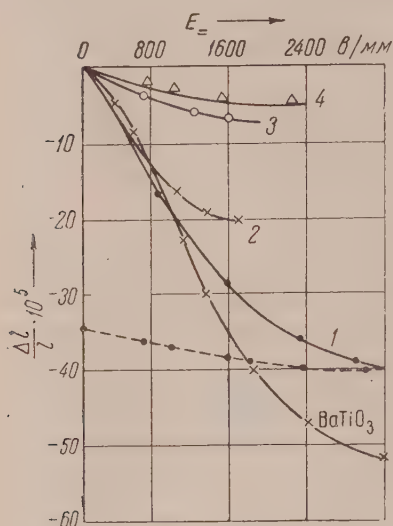


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ от напряженности постоянного поля E для твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$

1. При наложении постоянного электрического поля при 20° для всех составов было обнаружено укорочение образцов (рис. 1). Для составов №№ 1 и 2 с малым содержанием ионов олова и для титаната бария на кривых зависимости $\Delta l/l$ от E вначале наблюдается значительное изменение длины, затем наступает участок насыщения. Участок насыщения для титаната бария проявляется при более высоких значениях напряженности поля, чем для других составов. Предельное изменение длины образцов для титаната бария оказывается наибольшим. Для других материалов это изменение снижается с увели-

чением номера состава. В области слабого поля самое большое изменение размеров обнаруживается у составов № 1 и 2.

Электрострикционная деформация керамики зависит от продолжительности действия поля*. Сразу же после включения напряжения мгновенно изменяется длина образца, затем скорость ее изменения уменьшается; при каждом значении поля укорочение достигает предельной величины. Продолжительность установления деформации не превышает $5 \div 25$ мин. Чем выше точка Кюри, тем позднее завершается деформация. Электрострикция обнаруживает явление гистерезиса — при уменьшении приложенного электрического поля стрикция не следует за полем, и при полном снятии напряжения размеры образца не возвращаются к первоначальным. На рис. 1 пунктиром показано изменение длины образца 1 при уменьшении величины приложенного напряжения; остаточная деформация в этом материале значительна.

2. При исследовании температурной зависимости коэффициента линейного расширения сегнетоэлектриков без поля и при воздействии поля были установлены следующие закономерности.

В сегнетоэлектриках вследствие электрострикции вблизи точки Кюри наблюдается аномалия коэффициента теплового расширения. В сегнетоэлектрической области при нагревании образца его линейные размеры и объем изменяются как за счет обычного теплового расширения, так и за счет изменения электрострикционных деформаций, обусловленных изменением спонтанной поляризации с температурой (1). Значение коэффициента линейного расширения выше и ниже точки Кюри при $E = 0$ не равны

* Эти наблюдения находятся в согласии с данными И. А. Роя, измерявшего приращение радиальных размеров образцов титаната бария с помощью интерференционного микроскопа МИМ-1 (6).

круг другу. Для всех рассмотренных нами составов при переходе через точку Кюри коэффициент линейного расширения возрастает, а в области температуры Кюри кривая зависимости α от t проходит через минимум.

Наиболее глубокий минимум соответствует титанату бария, по мере увеличения содержания в твердых растворах иона Sn^{4+} глубина минимума снижается. Для состава 1 на кривой зависимости α от t обнаруживаются два минимума при температурах около $+80$ и $+30^\circ$, соответствующих двум фазовым переходам кристаллической решетки этого материала к двум максимумам кривой зависимости ϵ от t . Выше точки Кюри длина образца при наложении поля не изменяется.

Включение смещающего постоянного поля вызывает снижение величины диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика; особенно значительно это снижение вблизи точки Кюри (рис. 2А). Поле одной и той же напряженности скачивается по-разному на образцах, отличающихся составом. Чем выше степень нелинейности, тем сильнее то воздействие. Постоянное поле изменяет величину спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, а вместе с этим и коэффициент линейного расширения образца в сегнетоэлектрической области. Нами было установлено различие кривых относительного удлинения и коэффициента линейного расширения ряда сегнетоэлектриков, измеренных при наложении постоянного поля и без поля. И в этом случае поле действует тем сильнее, чем выше нелинейность сегнетокерамики. Поле

$E = 200 \div 300$ в/мм практически не оказывает влияния на величину диэлектрической проницаемости и на коэффициент линейного расширения титаната бария, но вызывает заметное изменение характеристик образцов 1 и 2. На рис. 2А и Б представлены соответствующие графики для материала состава № 1.

Постоянное электрическое поле вызывает возрастание коэффициента линейного расширения образца в сегнетоэлектрической области. При некоторой напряженности поля максимум на кривой зависимости ϵ от t и минимум на кривой зависимости α от t исчезают, обе кривые переходят в прямые. Коэффициенты линейного расширения в широкой области температур, выше и ниже точки Кюри, имеют одинаковые значения. Для каждого материала величина напряженности поля, достаточная для выравнивания этих коэффициентов, имеет вполне определенное значение. В рассматриваемых нами твердых растворах чем больше содержание ионов лова (и, следовательно, чем ниже точка Кюри), тем при меньшей напряженности поля происходит спрямление характеристик. Коэффициенты линейного расширения принимают одинаковые значения выше и ниже точки

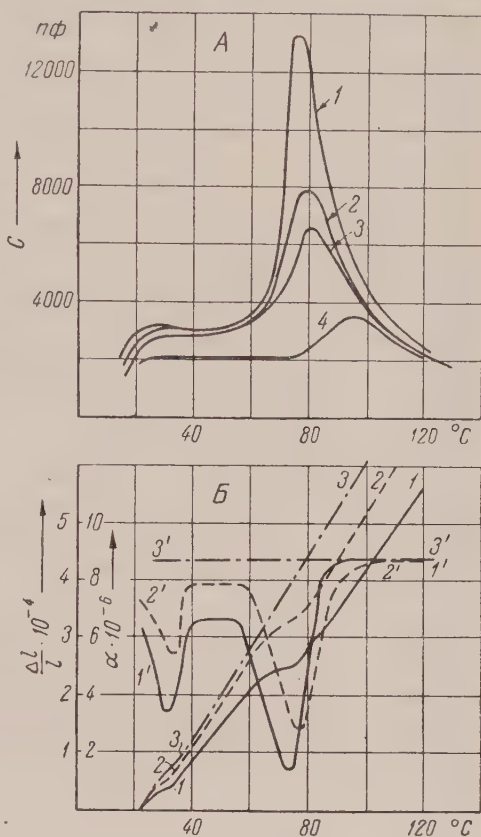


Рис. 2. Температурные зависимости без поля и при наложении постоянного поля для состава 1. А — зависимость емкости C : 1 — $E = 0$; 2 — 156 в/мм; 3 — 330 в/мм; 4 — 750 в/мм; Б — зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ (1, 2 и 3) и коэффициента линейного расширения α (1', 2' и 3'): 1 и 1' — $E = 0$; 2 и 2' — 240 в/мм; 3 и 3' — 800 в/мм

Кюри. для состава № 1 при $E = 800$ в/мм, для состава № 2 при $E = 300$ в/мм, для состава № 3 при $E = 100$ в/мм. Минимумы на кривой зависимости α от t обнаруживаются в той же области температур, где наблюдаются максимумы диэлектрической проницаемости. Эти зависимости могут служить для установления температуры, при которой происходят изменения кристаллической решетки вещества, даже в том случае, когда эти изменения весьма незначительны. Объемная электрострикция исследуемых твердых растворов уменьшается по мере увеличения содержания ионов Sn^{4+} , достигает минимального значения для составов №№ 3 и 4. Диэлектрическая проницаемость этих составов, а также составов №№ 1 и 2, имеет исключительно высокие значения в точке Кюри при слабом поле. В связи с этим можно считать, что для оценки нелинейных свойств сегнетоэлектрика следует в дополнение к электрострикции учитывать особенности кристаллического строения вещества.

Для создания нелинейных конденсаторов приходится принимать во внимание не только величину электрического поля, приводящего к предельным изменениям диэлектрической проницаемости, но и учитывать, во сколько раз изменяется ϵ от начального до максимального значения. С этой точки зрения для создания сегнетокерамических нелинейных элементов, работающих в широком интервале температур из рассмотренных нами материалов наиболее подходящими являются материалы с точкой Кюри около 80° и выше. Для них диэлектрическая проницаемость при слабом поле имеет значение $1000 \div 2000$, увеличивается в 10 и более раз при увеличении напряженности переменного поля от $5 \div 10$ в/мм до $100 \div 150$ в/мм и сохраняет высокие значения в широкой области температур ⁽⁷⁾. Высокие нелинейные свойства этих составов могут быть объяснены, помимо наличия в них малых стрикционных напряжений, тем обстоятельством, что кристаллическая решетка вещества в сравнительно узком интервале температур претерпевает два (или несколько) следующих один за другим фазовых превращения. Составы, имеющие точку Кюри вблизи комнатной температуры, могут служить для создания нелинейных элементов, управляемых постоянным полем, в том случае, когда их применение ограничивается узкой областью рабочих температур вблизи 20° .

Автор выражает благодарность Л. М. Александровой, И. И. Капичину, А. И. Афанасьеву и Г. Н. Иоилевой за помощь в проведении исследований.

Поступило
31 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев, К. И. Розгачев, ДАН, 79, № 1 (1951). ² S. Roberts, Phys. Rev., 71, 890 (1947). ³ У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке, М., 1952. ⁴ Г. А. Смоленский, ЖТФ, 21, в. 9 (1951). ⁵ Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, ЖТФ, 24, в. 8 (1954). ⁶ Н. А. Рой, Диссертация, Физ. инст. АН СССР, 1953. ⁷ Т. Н. Вербицкая, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 2 (1956).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. ИВАНОВА

**МЕЖЗЕРЕННЫЙ И ВНУТРИЗЕРЕННЫЙ ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ
АРМКО-ЖЕЛЕЗА ПРИ УСТАЛОСТИ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 29 XII 1956)

При изучении механизмов усталости металлов основное внимание уделялось процессам, происходящим в теле зерен. К настоящему времени хорошо изучен механизм скольжения и развития трещин в полосах скольжения ($(1-4)$ и др.). Меньше внимания уделялось явлениям, происходящим на границах зерен, и их роли в развитии процесса усталости. Имеются работы, в которых указывается, что на границах зерен трещины в процессе усталости не развиваются и что роль границ зерен в процессе усталости состоит только в задержке пластической деформации в теле зерен⁽⁵⁾. Наряду с этим отмечается, что процесс усталости имеет много общего с пластическим течением и разрушением металлов при статической нагрузке, так как границы зерен при статических нагрузках существенным образом влияют на механизм протекания пластической деформации и на характер разрушения при длительном действии статической нагрузки, то можно полагать, что и при циклических нагрузках этот фактор должен оказывать заметное влияние на характер разрушения при усталости.

С целью изучения роли границ зерен в процессе усталости и была поставлена настоящая работа. Материалом исследования служило армко-железо. Плоские образцы толщиной 1 мм, шириной 10 мм и длиной 72 мм изготавливались из листов толщиной 2,2 мм. Перед испытанием образцы подвергались отжигу в течение 2 час. при температуре 950° в вакуумированных ампулах и полировке с последующим травлением и выявлением микроструктуры. Испытания на усталость производились при изгибе на электромагнитной установке⁽⁶⁾ при частоте 50 гц. Результаты испытаний представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, зависимость между напряжением σ и логарифмом числа циклов до разрушения $\lg N$, имеющая в начале прямолинейный характер, при напряжении $20,5 \text{ кг/мм}^2$, приблизительно равном пределу текучести армко-железа при изгибе, испытывает перелом.

Микроструктурный анализ образцов показал, что наличие перелома связано с типом разрушения. При циклических напряжениях выше предела текучести разрушение при усталости носит главным образом межзеренный характер (рис. 2а), а при напряжениях ниже предела текучести разрушение происходит преимущественно по телу зерен (рис. 2б). Это указывает на то, что при длительном действии циклических нагрузок, так же как при длительном действии статических нагрузок (при ползучести), следует различать циклическую прочность границ зерен и циклическую прочность самих зерен. На рис. 3 точками нанесены экспериментальные данные испытаний циклической прочности армко-железа. При $\sigma = 20,5 \text{ кг/мм}^2$, как уже отмечалось выше (см. рис. 1), характер разрушения меняется от межзеренного к внутризеренному. Следовательно, экспериментальные точки при $\sigma > 20,5 \text{ кг/мм}^2$ соответствуют циклической прочности границ зерен, а при $\sigma < 20,5 \text{ кг/мм}^2$ — циклической прочности тела зерен. Углом экстраполяции зависимости циклической прочности тела и границ

зерен могут быть представлены отдельными кривыми, как показано на рис. 3.

Итак, экспериментальные данные показывают, что у армо-железа границы зерен оказывают существенное влияние на поведение его при циклическом воздействии нагрузки. Известно, что в армо-железе при статическом

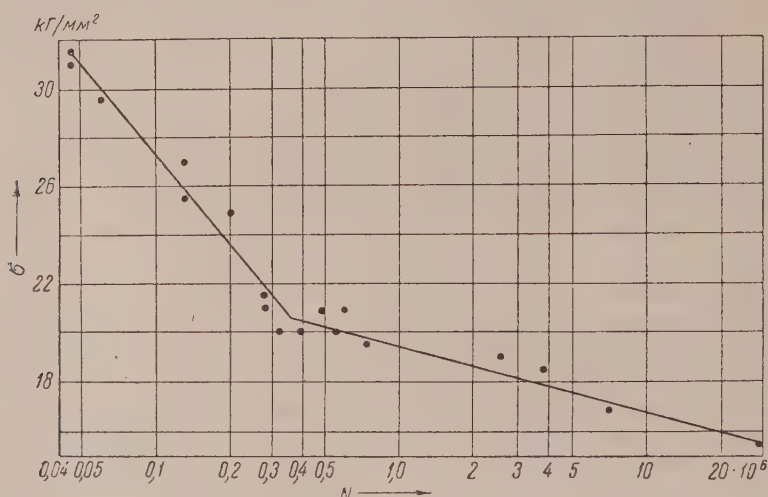
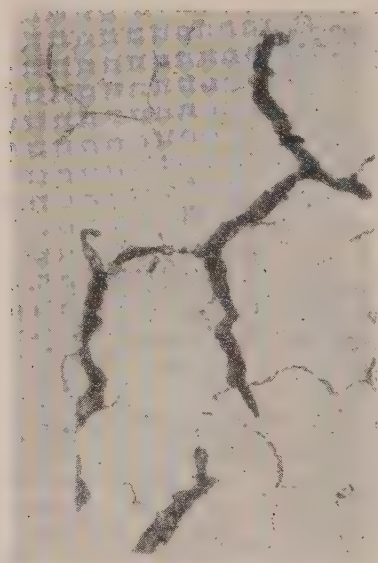
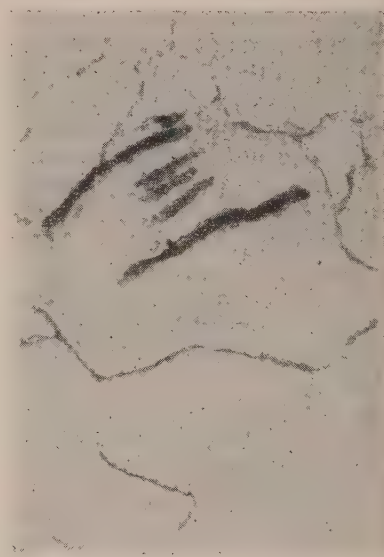


Рис. 1. Циклическая прочность армо-железа при изгибе

растяжении обнаруживается площадка текучести. Было показано ⁽⁷⁾, что у металлов, выявляющих при растяжении площадку текучести, начальная



а



б

Рис. 2. Характер разрушения армо-железа при циклических напряжениях: а — выше предела текучести: $\sigma = 31,5 \text{ кг/мм}^2$, $N = 0,05 \cdot 10^6$. 500×, б — ниже предела текучести: $\sigma = 15,5 \text{ кг/мм}^2$, $N = 28,6 \cdot 10^6$. 500×

стадия пластической деформации (на площадке текучести) связана с локальным и скачкообразным протеканием пластической деформации путем взаимного перемещения зерен. Межзеренная пластичность по достижении критической деформации (равной относительному удлинению, соответст

дующему длине всей площадки текучести) сменяется сдвиговыми процессами внутри зерен, сопровождающимися упрочнением. Последнее было в дальнейшем подтверждено в работе (8). Кроме того было отмечено, что после деформации армко-железа на величину, равную критической, и последующего старения (искусственного или естественного) наблюдается заметное упрочнение границ зерен. Значение микротвердости периферии границ зерен после старения возрастало с 108,6 до 130 единиц, в то время как микротвердость тела зерен оставалась практически неизменной (7).

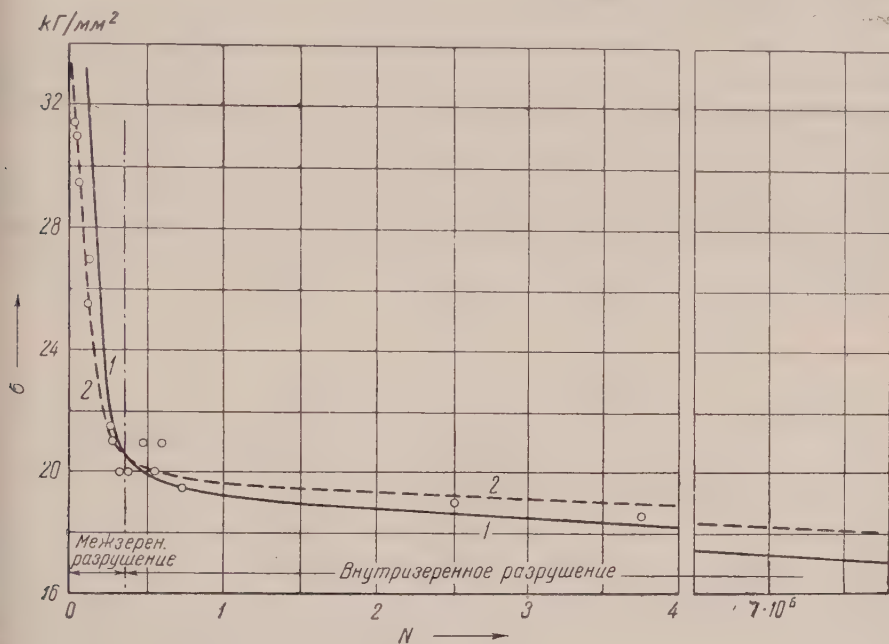


Рис. 3. Условная зависимость циклической прочности тела (1) и границ зерен (2) армко-железа в зависимости от числа циклов до разрушения

Исследования, проведенные на армко-железе, показывают, что и при действии циклических нагрузок межзеренная пластичность предшествует процессам сдвигообразования в теле зерен. Это подтверждается тем, что при действии циклических нагрузок полосы скольжения в армко-железе появляются не сразу, а после определенного числа циклов, причем чем ниже величина действующего напряжения, тем больше число циклов, соответствующее началу появления полос скольжения. Кроме того, при наложении исходной микроструктуры на микроструктуру, снятую после определенного числа циклов до появления полос скольжения, наблюдается изменение положения отдельных зерен, хотя очертание и форма границ зерен полностью сохраняются, что свидетельствует о взаимном перемещении зерен по их границам.

Эти наблюдения находятся в полном соответствии с данными Н. Н. Даденкова и Г. Т. Назаренко (9), установивших, что действие циклических нагрузок приводит к исчезновению площадки текучести и к повышению предела текучести лишь после определенного числа циклов, тем большего, чем ниже уровень циклического напряжения. И эти данные также указывают на то, что в первом периоде процесса усталости не происходит массовых сдвиговых процессов в теле зерен.

В свете этих данных наличие при действии циклических нагрузок разрушения армко-железа межзеренного и внутризеренного характера может быть объяснено следующим образом.

При действии циклических напряжений выше предела текучести межзеренная пластичность протекает сравнительно быстро, и время для развития процессов упрочнения границ зерен недостаточно, ибо, по аналогии со статическим растяжением, здесь решающим фактором является процесс диффузии инородных атомов к границам зерен. Упрочнение тела зерен происходит значительно быстрее, так как оно связано со скольжением (с увеличением числа дислокаций). В этих условиях границы зерен оказываются более слабыми, чем тело зерна, и разрушение концентрируется главным образом на границе.

Иные условия складываются при действии циклических напряжений ниже предела текучести. В этом случае накопление критической деформации в рабочем микроробъеме путем перемещения по границам зерен происходит значительно медленнее, чем при $\sigma > \sigma_s$, и процессы диффузии успевают настолько упрочнить границы зерен, что последние оказываются прочнее тела зерен. Это и понятно: упрочнение в теле зерен при $\sigma < \sigma_s$ должно происходить менее интенсивно, так как в этих условиях интенсивность образования дислокаций уменьшается, а продолжительность диффузии вакансий к микропорам и их коагуляции возрастает⁽¹⁰⁾.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
11 XII 1956

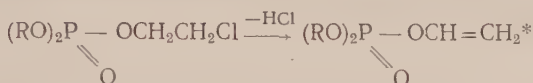
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. О д и н г, Структурные признаки усталости металлов как средство установления причин аварий машин, Изд. АН СССР, 1949.
- ² Н. Н. А ф а н а с ь е в, Статистическая теория усталостной прочности металлов, Киев, 1953.
- ³ F. W e v e r, M. H e p p e l, A. S c h r a d e r, Arch. Eisenhüttenwes., 26, № 12, 739 (1955).
- ⁴ N. T h o m p s o n, N. W a d s w o r t h, N. L o u a t, Phil. Mag., 1, № 2, 113 (1956).
- ⁵ W. B o a s, Proceedings of a Symposium Held in the University of Melbourne, December 2nd — 6th, 1946, p. 28—37.
- ⁶ В. С. И в а н о в а, Зав. лаб., № 12 (1956).
- ⁷ В. С. И в а н о в а, ДАН, 94, № 2 (1954); Тр. Сиб. физ.-техн. инст., в. 34, Томск (1955).
- ⁸ Я. Р. Р а у з и н, А. Р. Ж е л е з н я к о в а, Физика металлов и металловедение, 2, 3 (1956).
- ⁹ Н. Н. Д а в и д е н к о в, Г. Т. Н а з а р е н к о, ЖТФ, 23, в. 5 (1953).
- ¹⁰ И. А. О д и н г, ДАН, 105, № 6 (1956).

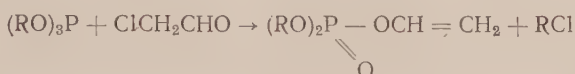
Е. Л. ГЕФТЕР и член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Ставшие недавно известными незамещенные виниловые эфиры кислот фосфора были впервые синтезированы дегидрохлорированием соответствующих β-хлорэтиловых эфиров (1),

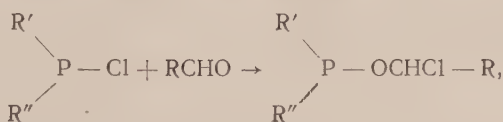


несколько позже—взаимодействием эфиров кислот трехвалентного фосфора с хлорацетальдегидом (3) (по Перкову (4)).

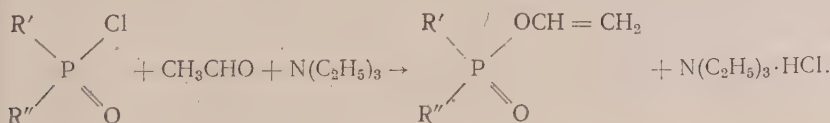


В настоящей статье мы описываем новый метод синтеза виниловых эфиров кислот фосфора, основанный на взаимодействии хлорангидридов этих кислот, ацетальдегида и триэтиламина. При его разработке мы исходили из нижеследующих соображений:

Кабачник и Шепелева (5-7), исследовав реакцию хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с альдегидами, пришли к выводу, что в этом процессе первой стадией, протекающей при низкой температуре, является возникновение α-хлоралкиловых эфиров соответствующих кислот.



которые при повышенной температуре претерпевают дальнейшие изменения. Образование продуктов присоединения альдегида к галогениду фосфора было подтверждено Файзуллиным и Трифоновым (7) (на примере бензальдегида и треххлористого фосфора) методами физико-химического анализа. Мы полагали, что добавление к системе альдегид-галогенид фосфора сильного органического основания должно направить реакцию в сторону образования виниловых эфиров кислот фосфора по следующей схеме:

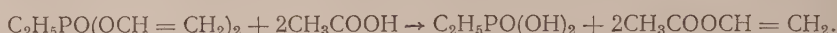


Этот опыт подтвердил это предположение (8).

* Аллен и сотр. (2) после безуспешных попыток воспроизвести эти результаты считали их ошибочными.

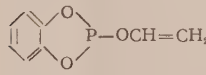
Реакция осуществлялась действием на хлорангидриды кислот фосфора избытка ацетальдегида и триэтиламина при наружном охлаждении и хорошем перемешивании. При этом выпадал белый, со временем краснеющий кристаллический осадок. Из реакционной колбы отгонялась (при 20—100 мм) легколетучая фракция, а затем при 2—10 мм и дальнейшем нагревании—виниловый эфир соответствующей кислоты фосфора. Кристаллический осадок иногда перед разгонкой отфильтровывался; однако на выходах это не сказывалось. Для удаления следов триэтиламина отогнанный продукт смешивался с несколькими каплями фосфорной кислоты и через некоторое время перегонялся вторично.

Строение виниловых эфиров кислот фосфора было доказано, кроме аналитических данных, омылением некоторых эфиров в соответствующую кислоту фосфора и их переэтерификацией с уксусной кислотой, приведшей к образованию винилацетата



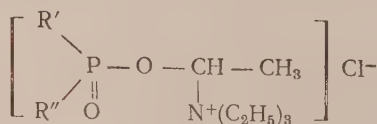
Описанным в настоящем сообщении методом мы синтезировали ряд новых виниловых эфиров замещенных фосфористой и фосфиновых кислот а также тривинилфосфат (табл. 1).

Таблица 1

Формула	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найд.	выч.
$CH_3PO(OCH=CH_2)_2$	64—65/8	1,1097	1,4394	35,14	35,22
$C_2H_5PO(OCH=CH_2)_2$	60—61/5—5,5	1,0707	1,4409	39,99	39,84
$ClCH_2PO(OCH=CH_2)_2$	66—67/1	1,2458	1,4636	40,41	40,09
$CH_2=CHPO(OCH=CH_2)_2$	49—50/1,5—2	1,1020	1,4530	39,28	39,37
$\begin{array}{c} OCH_2CH_2Cl \\ \\ CH_3P-OCH=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	96—98/3,5—4	1,2351	1,4540	40,48	40,56
$\begin{array}{c} OC_6H_5 \\ \\ CH_3P-OCH=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	63—65/2,5—3	1,0208	1,4278	44,89	44,92
$C_6H_5PO(OCH=CH_2)_2$	110—111/1,5—2	1,1589	1,5144	54,64	54,54
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ C(H_3)P(O)OCH=CH_2 \end{array}$	102—104/2	1,1166	1,5224	50,04	49,33
	71/2—2,5	1,2306	1,5357	46,13	45,94
$\begin{array}{c} CH_3-O \\ \\ CH_3-O-P-OCH=CH_2 \end{array}$	58—59/15	1,1672	1,4577	31,34	31,07
$PO(OCH=CH_2)_3$	84—85/10	1,1240	1,4314	40,60	40,50

Примечание. Анализы синтезированных веществ хорошо сходятся с расчетными данными.

Выходы в этой реакции относительно невелики. При всех вариациях условий синтеза они не превышали 30—35% теории. В перегонной колбе всегда оставался большой остаток, разлагавшийся при дальнейшем нагревании. Совершенно необходимо применять тщательно очищенные исходные вещества, а также избыток альдегида и амина; в противном случае выходы резко падают, иногда до нуля. Что касается механизма образования виниловых эфиров кислот фосфора, то можно высказать предположение, что вначале образуется α -хлорированный эфир, который дает с триэтиламином нестойкий



омплекс (в случае применения вместо триэтиламина, триметиламина—комплекс такого рода удалось выделить и проанализировать). Разложение комплекса приводит к образованию винилового эфира кислоты фосфора и со-янокислого триэтиламина (и других неустановленных продуктов, содержащихся в неперегоняющемся остатке). Сладков и Петров (¹⁰), осуществившие аналогичную реакцию в карбоновом ряду, предполагают, что альдегид вна-але изомеризуется в соответствующий виниловый спирт, который и реа-ирует с хлорангидридом кислоты. Такое предположение нам представ-яется маловероятным, ввиду крайне слабой способности ацетальдегида энוליзации.

Для полученных виниловых эфиров кислот фосфора характерна спо-бность к полимеризации, как это показали некоторые предварительные-пыты, описанные ниже. Полимеризация проводилась в тщательно вымы-ых стеклянных ампулах, инициатором служила перекись бензоила, пе-екристаллизованная из хлороформа. После помещения инициатора и ве-щества в ампулу, последняя выдерживалась 10—15 мин. при 15—20 мм-статочного давления, после чего заплавлялась в вакууме и помещалась термостат, температура которого постепенно повышалась от 50 до 70—80°, ли оставалась постоянной. Условия полимеризации и характер полимеров-риведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимеризация виниловых эфиров кислот фосфора

Формула	Перекись бензоила, %	Температура полимеризации, °С	Время, час.	Характер полимера
$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	1,45—1,84	50—70	200	Светло-желтая жидкость
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,5	50—70	150	Желтый, мягкий. В хлороформе на-бухает и медленно растворяется
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,5	50—80	200	Темно-желтая густая жидкость
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	0,9	50—70	120	Желтый, мягкий. В хлороформе набухает
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,34	50—70	200	Темный, мягкий. В хлороформе набухает и медленно растворяется
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	1,4—1,9	50	50	Светло-желтый, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	1,3	50—70	100	Светло-желтый, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	0,67	50	30	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	1,2	50	150	Черный, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	0,7	70	30	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	1	50—70	5	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый
$\text{H}_3\text{PO}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	1	50—70	100	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый

Из данных, приведенных в табл. 2, можно заключить, что эфиры, со-держащие одну двойную связь, образуют сравнительно низкомолекулярные вещества линейного строения.

Эфиры, содержащие две и три двойные связи, полимеризуются значительно быстрее, и при этом образуются пространственные сетчатые полимеры, нерастворимые в органических растворителях.

Научно-исследовательский институт
пластических масс и
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
7 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. Upson, Ам. пат. 2 557 805; Chem. Abstr., **45**, 8298 (1951); J. Am. Chem. Soc., **75**, 1763 (1953). ² J. F. Allen, S. K. Reed, O. H. Johnson, N. J. Brunsvold, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3715 (1956). ³ J. F. Allen, O. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2871 (1955). ⁴ W. Perkow, K. Ullerich, F. Meyer, Naturwiss., **39**, 353 (1952). ⁵ М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, ДАН, **75**, 219 (1950). ⁶ М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 39. ⁷ М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, **1951**, 185. ⁸ Ф. Ф. Файзуллин, Н. А. Трифонов, Уч. зап. Казанск. гос. ун-в., **112**, кн. 4, 131, 139, 145 (1952). ⁹ Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Авт. свид. № 104285 от 17 I 1952; Бюлл. изобр., № 9, 9 (1956). ¹⁰ А. М. Сладков, Диссертация, М., 1950. А. М. Сладков, Г. С. Петров, ЖОХ, **24**, 450 (1954).

И. В. ГОСТУНСКАЯ, М. И. РОЖКОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНООЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

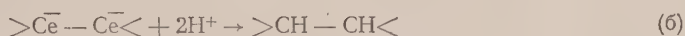
До недавнего времени считалось, что водород «в момент выделения» может восстанавливать только такие двойные связи $>C = C<$, которые сопряжены либо с другими двойными связями, либо с ароматическим ядром.

За последние годы был установлен ряд фактов восстановления изолированной олефиновой связи так называемым водородом в момент выделения. Так Хакспил и Ромер (1) наблюдали, что металлический цезий может присоединяться к этилену и полученное соединение под влиянием водяных паров превращается в этан. Казанский и Гостунская (2,3) за счет водорода, выделяющегося при разложении гексааммиаката кальция по уравнению $Ca(NH_2)_6 \rightarrow Ca(NH_2)_2 + 4NH_3 + 2H$ частично восстановили 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 2,5-диметилгексен-2, 2,5-диметилгексен-3, циклогексен. Ричин (4) с сотрудниками частично восстановили гексен-1 при действии на него натрия, растворенного в жидком аммиаке в присутствии метилового спирта. Бенкизер (5,6) и сотрудники получили предельные углеводороды, действуя на циклогексен и децен-5 литием в среде простейших алифатических аминов.

Еще Краус (7,8), а впоследствии Бартон и Ингольд (9) и Берч (10) предложили рассматривать реакцию присоединения водорода к двойной связи при действии натрия, растворенного в жидком аммиаке, как ионную реакцию. По Краусу и Бергу, первой стадией реакции является присоединение одного или двух электронов, источником которых является растворенный в аммиаке металл, к двойной связи:



Во второй стадии к образующемуся карбаниону присоединяются протоны, источником которых могут служить аммиак, амины, спирт и другие протолитические агенты:



Одновременно с восстановлением может происходить и побочная реакция выделения водорода:



В настоящей работе исследовалось влияние природы и строения олефина, природы металла и спирта на скорость реакции восстановления моноолефинов алифатического ряда в среде жидкого аммиака. Объектами исследования служили моноолефины нормального строения: пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1, октен-2 и гептен-3. В качестве металлов-восстановителей применялись Na, Li и K, в качестве доноров

протонов прибавлялись метиловый и этиловый спирты. На в жидком аммиаке в присутствии метилового спирта сравнительно легко восстанавливает пентен-1, гексен-1 и гептен-1 (с выходом в среднем около 40%); октен-1 восстанавливается уже медленнее (с выходом в 20%); нонен-1 и децен-1 восстанавливаются значительно труднее (выходы 3—6%), для них замечается протекает реакция (в); олефины с удаленной от края цепи двойной связью (гептен-3 и октен-2) не восстанавливаются вовсе. Увеличение концентрации метилового спирта приводит к повышенному выделению свободного водорода (реакция (в)) и снижению выхода предельного углеводорода. При замене метилового спирта менее кислым этиловым (константа диссоциации его в 100 раз меньше, чем у метилового) (^{11,12}) реакция восстановления идет быстрее. Нонен-1 и децен-1 в этих условиях восстанавливаются соответственно на 20 и 8%.

Если в качестве восстановителей применять K или Li в среде жидкого аммиака в присутствии метилового спирта, то перечисленные моноолефины восстанавливаются медленнее, чем в присутствии Na в тех же условиях. Однако их сравнительная активность в реакции восстановления не соответствует их положению в ряду напряжения в среде жидкого аммиака. Этот ряд таков (¹³): $\text{Na} < \text{K} < \text{Li}$.

Более интенсивное выделение свободного водорода калием и литием должно снижать скорость восстановления исследованных олефинов, так как скорость их восстановления меньше скорости конкурирующей реакции выделения свободного водорода.

Экспериментальная часть

Пентен-1 (т. кип. $30,0^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,3718$, $d_4^{20} 0,6411$) и гептен-1 (т. кип. $93,7^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,3995$, $d_4^{20} 0,6965$) получались из хлористого аллила и соответствующего Mg-галоидалкила. Гексен-1 (т. кип. $63,2^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,3876$, $d_4^{20} 0,6735$), гептен-3 (т. кип. $95,7—95,8^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4048$, $d_4^{20} 0,7002$), октен-1 (т. кип. $121,3^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4092$, $d_4^{20} 0,7155$), октен-2 (т. кип. $124,7—125,2^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4140$, $d_4^{20} 0,7215$), нонен-1 (т. кип. $146,6^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4158$, $d_4^{20} 0,7292$) и децен-1 (т. кип. $170,7^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4215$, $d_4^{20} 0,7410$) приготовлены пиролизом ацетатов соответствующих спиртов. Их константы отвечают наиболее достоверным литературным данным (¹⁴).

Методика восстановления олефинов и исследования продуктов реакции

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, емкостью 0,5 л, снабженной эффективной мешалкой, термометром, трубкой для ввода газообразного аммиака, доходившей до дна колбы, и короткой трубкой, соединенной с осушительной склянкой, наполненной кусочками твердого едкого кали. Колба охлаждалась в сосуде Дюара смесью сухого льда с этиловым спиртом.

Восстановление олефинов проводилось двумя способами.

Способ А. В колбу, содержащую 150 мл жидкого аммиака, при энергичном перемешивании маленькими кусочками вводился металл (0,2 г-атома) до образования гомогенного раствора. Затем при -35 , -37° к нему по каплям в течение 40 мин. приливался раствор углеводорода в спирте (0,1 моля углеводорода и 0,25 моля спирта). Перемешивание велось еще час при той же температуре; за это время практически весь металл успевал прореагировать, выделение свободного водорода прекращалось через 50—60 мин. после начала реакции. Затем в колбу прибавлялись 12—20 мл эфира (в случае пентена-1, гексена-1 и гептена-1 простой эфир был заменен дибутиловым), и при сильном охлаждении и перемешивании

проводилось медленное разложение реакционной смеси льдом, а затем частичная нейтрализация аммиака угольной кислотой. Эфирный слой промывался водой, разбавленной соляной кислотой, и снова водой и высушивался над CaCl_2 . После отгонки эфира углеводородная часть перегонялась над натрием из колбы Фаворского или на колонке в 40 т. т. и исследовалась. Процент восстановления вычислялся по изменению показателя преломления и бромному числу, определенному по Кауфману — Гальперну — Виноградовой ⁽¹⁵⁾.

Способ Б. В колбу с жидким аммиаком помещались углеводород и спирт (те же количества, что в опытах по способу А), и через горло колбы три энергичном перемешивании в течение 40 мин. вводился по кусочкам металл (0,2 г-атома). Далее поступали как в способе А.

Во всех опытах результат восстановления не зависел от порядка прибавления реагентов.

Результат восстановления моноолефинов

Пентен-1, гексен-1 и гептен-1 восстанавливались как по способу А, так и по способу Б; октен-1, нонен-1 и децен-1 — только по способу Б. Приводим показатели преломления и бромные числа продуктов восстановления в присутствии метилового спирта (табл. 1).

Таблица 1

Углеводород	$\text{Na} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$			$\text{K} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$			$\text{Li} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$		
	n_D^{20}	бромное число	% восстановления	n_D^{20}	бромное число	% восстановления	n_D^{20}	бромное число	% восстановления
Пентен-1	1,3655	144,2	43	1,3697	196,8	13	1,3670	157,0	32
Гексен-1	1,3883	113,8	40	1,3862	168,1	11	1,3850	149,3	23
Гептен-1	1,3946	101,2	38	1,3984	149,5	9	1,3975	140,2	15
Октен-1	1,4067	113,8	20	1,4081	131,9	7	1,4079	130,4	9
Нонен-1	1,4150	119,5	6	1,4151	120,4	5	1,4154	124,6	2
Децен-1	1,4210	110,5	3	1,4212	112,0	2	1,4216	116,0	0

Все углеводороды восстанавливались также натрием в среде жидкого аммиака и в присутствии этилового спирта (табл. 2).

Таблица 2

Углеводород *	$\text{Na} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		
	n_D^{20}	бромное число	% парафина
Пентен-1	1,3651	128,3	45
Гексен-1	1,3820	111,2	42
Гептен-1	1,3942	95,9	41
Октен-1	1,4058	101,0	30
Нонен-1	1,4135	102,0	20
Децен-1	1,4206	106,0	8

Как видно из этих данных, в присутствии этилового спирта восстановление протекает более глубоко.

Гептен-3 и октен-2 подвергались восстановлению Na и K в среде жидкого аммиака с добавкой метилового и этилового спирта. Во всех опытах бромные числа продуктов реакции почти не изменялись по сравнению с исходными углеводородами, что свидетельствует о том, что восстановление не имело места. Некоторое снижение величин n_D^{20} и d_4^{20} могло бы быть также объяснено частичным превращением цис-олефинов в транс-олефины ⁽¹⁶⁾, поскольку исходные углеводороды, по всей вероятности, представляли собой смеси этих стереоизомерных форм. Экспериментальные данные и константы соответствующих транс-изомеров приведены в табл. 3.

Чтобы выяснить, не происходит ли перемещения двойной связи к центру в α -олефинах, что могло бы снизить выход продуктов их восстановления, мы восстановили Na в жидком аммиаке с прибавлением метилового спирта 0,5 моля гептена-1 и 0,5 моля октена-1.

Таблица 3

Углево- дород	До опыта			После опыта			Литер. данные для транс-изомеров (¹³)	
	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число	n_4^{20}	d_D^{20}
Гептен-3	1,4048	0,7002	162,9	1,4046	0,6992	161,4	1,4043	0,6981
Октен-2	1,4140	0,7215	142,5	1,4133	0,7210	141,5	1,4132	0,7199

При разгонке на колонке в 80 т. т. продуктов восстановления не было выделено неопределенных фракций с т. кип., отвечающими гептену-2 (98°), гептену-3 (95,7°), октену-2 (125°) или октену-3 (123°). Получились фракции, отвечающие исходным олефинам и продуктам их восстановления—*n*-гептану и *n*-октану.

Результаты разгонки приведены в табл. 4.

Таблица 4

Углеводород	Фракция I			Фракция III			
	т. кип., °C	n_D^{20}	бромное число	т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число
Гептен-1	93,7—93,7	1,3993	161,8	98,5	1,3873	0,6882	2
Октен-1	121,3—121,4	1,4086	141,6	125,6	1,3976	0,7021	0,8

В ы в о д ы

1. При восстановлении α -олефинов щелочными металлами в среде жидкого аммиака с прибавлением спирта выход предельных углеводородов падает с повышением молекулярного веса олефина.

2. Олефины с β - и γ -положением двойной связи в исследуемых условиях не восстанавливались.

3. Из трех применявшихся щелочных металлов Li, Na и K наиболее активным в реакции восстановления оказался Na.

4. Замена метилового спирта менее кислым этиловым при восстановлении олефинов состава C_5 — C_{10} повышала выход предельных углеводородов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Hackspill, R. Rohmer, C. R., 217, 152 (1943).
- ² Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, ДАН, 76, 407 (1951).
- ³ Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, ЖОХ, 25, 1704 (1955).
- ⁴ H. Greenfield, R. A. Friedel, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 76, 1258 (1954).
- ⁵ R. A. Benkeser, R. E. Robinson, D. M. Sauve, O. H. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 77, 3230 (1955).
- ⁶ R. A. Benkeser, D. M. Sauve, G. Schroll, J. Am. Chem. Soc., 77, 3230 (1955).
- ⁷ C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 30, 1323 (1908).
- ⁸ C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 8, 251 (1931).
- ⁹ H. Burton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1929, 2022.
- ¹⁰ A. J. Birch, Disc. Farad. Soc., 2, 246 (1947).
- ¹¹ A. Unmack, Zs. phys. Chem., 133, 45 (1928).
- ¹² W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 38, 1124 (1936).
- ¹³ В. А. Плещков, ЖФХ, 9, 12 (1937).
- ¹⁴ F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons, Pittsburgh, 1953.
- ¹⁵ Г. Д. Гальперн, Е. В. Виноградова, Хим. тверд. топ., 8, 384 (1937).
- ¹⁶ С. Г. Стрельцова, Е. А. Шилов, Укр. хим. журн., 22, 289 (1956).

Ш. А. КАРАПЕТЯН и Л. А. ПИЧУГИН

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ В ПРОТОЧНОЙ УСТАНОВКЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 II 1957)

Ранее была показана возможность синтеза высших тетрахлоралканов при давлениях 100—150 атм. и оценена количественная зависимость их содержания от давления и относительной концентрации этилена (¹). В настоящей статье описана проточная установка для непрерывного получения высших тетрахлоралканов и уточнены условия проведения процесса.

Влияние температуры и времени реакции было изучено в качающихся автоклавах, снабженных электрообогревом и водяной рубашкой, что позволило регулировать температуру с точностью до 1°. Постоянство давления поддерживали подачей этилена в автоклав по мере его расходования. Расхождения между количествами этилена, измеренными двумя независимыми способами, составили $\pm 3,3\%$ в каждом отдельном опыте и 0,2% для серии в 17 опытов. В качестве инициатора применяли азодинитрил изомасляной кислоты в концентрации 1 г на 1 л емкости автоклава. Смесь тетрахлоралканов разделяли ректификацией в вакууме.

В табл. 1 и на рис. 1 показаны усредненные результаты большого числа опытов, из которых видно, что при 100° реакция заканчивается практически за 20—30 мин., но конверсия CCl_4 значительно ниже, чем при 90°. Установлено, что состав смеси тетрахлоралканов зависит от температуры, с повышением которой увеличивается содержание низших (C_5) и уменьшается количество высших (C_9 и $\text{C}_{>9}$) теломеров.

Таблица 1

№ опыта	Температура, °C	Время, мин.	Конверсия, CCl_4 , %	Состав смеси тетрахлоралканов, %			
				C ₅	C ₇	C ₉	C _{>9}
1	90	15	15	34,5	27	23	15,5
2		30	24,5	38,3	30,8	18,5	12,5
3		60	36	32	31	17	18,5
4		120	47	33	31	16	18,5
		Среднее		34,5	30	19	16,3
5	100	15	24	41	31,7	13,7	11,3
6		30	30	43	29,7	14	11
7		60	31,3	41,5	31	15	10,5
8		120	33,5	42,5	28	15,5	11,5
		Среднее		41,8	30,4	13,4	11
9	80	60	28	16	21	17	46
10	50	120	45	17	24	18	41
11	90	30	31	—	—	—	—
12	90	60	54	20,8	26	19	34,5
13	90	120	66,5	21	26,2	16,5	36,5
14	100	15	30	—	—	—	—
15	100	30	41	—	—	—	—
16	100	60	44	33	23	14	30
17	100	120	44	—	—	—	—

Примечания: 1. Опыты №№ 1—8: автоклав 0,35 л, давл. 120 атм., $\text{этилен}/\text{CCl}_4 = \frac{3,2}{0,8} = 4$ моля/моль; опыты №№ 9—17: автоклавы 0,5 и 2,7 л, давл. 150 атм., $\text{этилен}/\text{CCl}_4 = 10$ моля/моль.

2. В опытах №№ 5—8 при 100° выделено по 2,5—3% тетрахлорпропана (C_3).

Описанные здесь и ранее (1) опыты проводились в автоклавах различного диаметра (35, 50 и 100 мм). Заметного влияния размеров реактора на конверсию и состав не было обнаружено. В специальной серии опытов

Таблица 2

Темп., °С	Давл., атм.	Длительность, час.	Этилен CCl ₄ , моль/моль	Конверсия CCl ₄ , %	Состав смеси тетрахлоралканов, %				
					C ₃	C ₅	C ₇	C ₉	C _{>9}
Автоклав 0,5 л, диаметр 50 мм									
90	120	1	2,2	43	5	47	28	12	8
		1	3,3	33	2	40	32	16	10
		1	4,5	42	—	38,5	30	16,5	15
100	150	1	9,7	51	—	21	24	21	34
	120	0,5	4,1	30	3	42	30	14	11
		1	3,9	31	2,5	41,5	31	15	10
Автоклав 0,5 л, с насадкой 10×10 мм									
90	120	1	2,2	41,5	5	45,5	30	12	7,5
		1	3,7	36,5	2,5	41	29	14,5	13
		1	4,7	43	—	40,5	30	15,5	14
	150	1	10	55	—	21	24	18	37
Змеевик, объем 70 мл, диаметр 4 мм *									
100	120	0,5—1	2,6	28,8	—	—	—	—	—

* Реакцию вели в протоке. За 3 часа было пропущено 180 г CCl_4 и 84,5 г этилена, получено 80 г тетрахлоралканов.

в проточном реакторе диаметром 4 мм и автоклаве 0,5 л, заполненном насадкой из стеклянных колец 10×10 мм, также не обнаружено существенной, закономерной разницы по сравнению с опытами в этом же автоклаве в равных условиях, но без насадки (табл. 2).

При единовременной загрузке всего количества инициатора не достигается полное его использование, а также возможны скачки температуры, снижающие конверсию. Постепенная подача инициатора по ходу процесса

Таблица 3

Время подачи инициатора, мин.	Температура, °С	Конверсия CCl_4 , %	Уд. вес смеси теломеров
8	100	24	1,254
30		37	1,263
5	100—115	19	1,261
30		29	1,263

должна создать равномерную концентрацию исходных радикалов, более полное использование инициатора и повысить конверсию. Это предположение было проверено в опытах с равномерной подачей инициатора (0,53 г на 38 мл CCl_4) через капиллярную трубку диаметром 1 мм в качающийся автоклав, содержащий этилен и CCl_4 (3 моля/моль) при 120 атм.

Из табл. 3 видно, что при длитель-

ной, равномерной подаче инициатора конверсия возросла в 1,5 раза по сравнению с кратковременной загрузкой.

Описанные в литературе проточные установки для теломеризации (2—4) отличаются существенно способом возврата непрореагировавшего этилена в реактор и конструкцией последнего. С учетом критических параметров этилена и данных Ефремовой и Леонтьевой (5) была предложена и рассчитана замкнутая система циркуляции этилена под давлением 40—60 атм., при температуре в сепараторе 90—120° (6). Схема циркуляции улучшается, если CCl_4 подавать не в реактор, а в смеситель (4). При этом

повышается критическая температура смеси и улучшается работа циркуляционного насоса.

Полученные в этой работе данные были использованы при создании непрерывной, проточной установки для синтеза высших тетрахлоралканов, принципиальная схема которой изображена на рис. 2. Нержавеющий реактор, изготовленный из стандартных труб диаметром 58/50 мм имеет шесть секций с промежуточными отводами и термопарными гильзами в каждой секции. Такая конструкция позволяет изучать динамику процесса и для увеличения конверсии и спокойного течения реакции равномерно подавать инициатор во все секции.

На этой установке была проведена серия непрерывных опытов синтеза высших тетрахлоралканов (ТХА), направленных на получение максимального количества фракции C_9-C_{15} .

Условия опытов: давление 140—150 атм., температура 90—95°, концентрация инициатора 8—10 г/л CCl_4 , что составляет примерно 0,5—0,8 г/л емкости реактора, относительная концентрация этилена 10—11,5 молей/моль CCl_4 . В табл. 4 даны результаты 7 опытов, длительностью по 4—8 час. каждый при установившемся режиме.

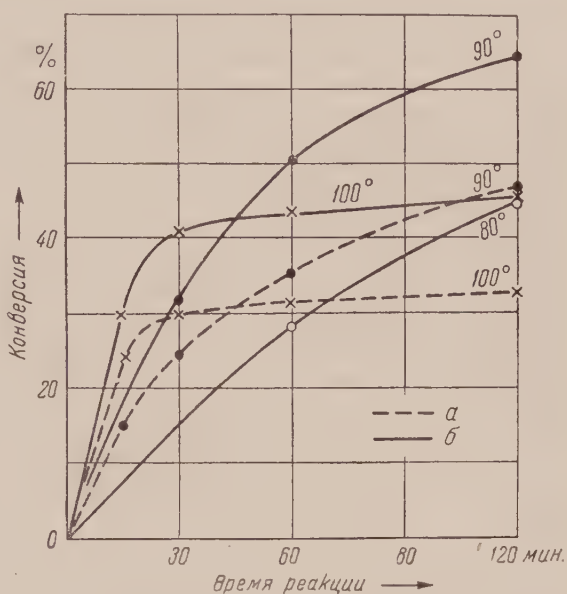


Рис. 1. Влияние времени и температуры на конверсию CCl_4 при относительной концентрации этилена 4 (а) и 10 (б) мол. на 1 моль CCl_4

Таблица 4

№№ п.п.	Расход, кг			Реакционная масса				Состав смеси ТХА, %			
	CCl_4	C_2H_4	всего	колич., кг	уд. вес	содержание ТХА		C_5	C_7	C_9	$C_{>9}$
						кг	%				
1	9,7	2,3	12,0	11,0	1,35	5,3	48	22	26	22	30
2	20,4	5,9	26,3	26,5	1,39	12,2	46	25	22	15	38
3	11,4	1,9	13,3	13,2	1,35	7,2	55	22	25	17	36
4	11,8	3,5	15,3	15,7	1,38	7,7	49	23	20	22	45
5	12,9	3,1	16,0	16,3	1,38	7,6	46				
6	13,2	3,7	16,9	16,1	1,35	8,3	51				
7	18,3	5,0	23,3	22,1	1,36	11,6	52				
Всего	97,7	25,4	123,1	120,9	1,365	59,9	49,6				

Содержание этилена в продуктах реакции по данным анализов равно 41%, или 24,5 кг, что дает расхождение с загруженным количеством в 3,5% при общих потерях вещества 1,8%. Состав смеси теломеров вполне удовлетворительно совпадает с данными автоклавных опытов (см. табл. 1). Из смешанной пробы остатков после ректификации на колонке была выделена

фракция высших тетрахлоралканов $C_{11}-C_{15}$ в количестве 23% в автоклавных и 18—22%—в проточных опытах (в расчете на исходную смесь теломеров), что несколько ниже максимально возможного количества (1).

Отсутствие заметных потерь, хорошее схождение баланса этилена, небольшие отклонения результатов отдельных опытов от средних величин

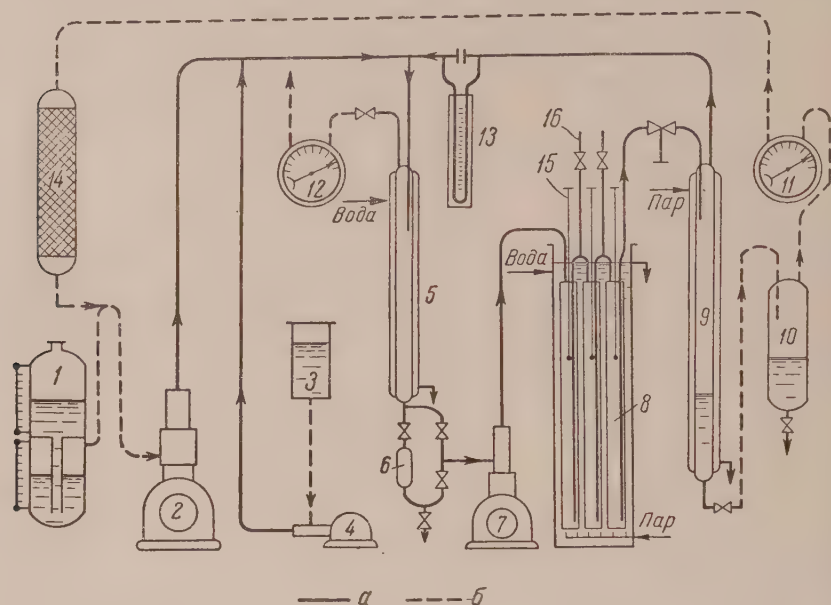


Рис. 2. Схема проточной установки: 1 — газометр, 2 — компрессор, 3 — мерник CCl_4 , 4 — насос-дозировщик, 5 — холодильник-смеситель, 6 — проботорборник, 7 — циркуляционный насос, 8 — реактор, 9 — сепаратор, 10 — сборник ТХА, 11, 12 — газовые счетчики, 13 — расходомер высокого давления, 14 — адсорбер, 15 — термодары, 16 — промежуточные отводы; а — высокое давление (50—150 атм.), б — низкое давление (0,1—0,3 атм.)

показывают, что на установке стабильно воспроизводится процесс синтеза высших тетрахлоралканов при давлениях ниже 150 атм. в условиях повышенных концентраций этилена и инициатора.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Калужский комбинат синтетических
душистых веществ

Поступило
14 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 109, 791 (1956). ² Е. R. Gilliland, R. I. Kallal, Chem. Eng. Progress, 49, 647 (1953). ³ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Е. И. Васильева, Ш. А. Карапетян, Г. Б. Овакимян, А. А. Беэр, М. А. Беспрозванный, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 303. ⁴ Стенограмма совещания по научно-техническому сотрудничеству в области производства химических волокон. 1956, стр. 83. ⁵ Г. Д. Ефремова, Г. Г. Леонтьева, Тр. ГИАП, 3, 5 (1954). ⁶ Отчет ИНЭОС АН СССР за 1953 г.

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Ж. А. КРАСНАЯ и С. М. МАКИН

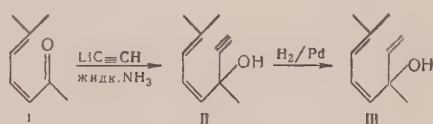
АНИОТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 2,6-ДИМЕТИЛОКТА-2,4,7-ТРИЕН-6-ОЛА

Интересной особенностью полиеновых спиртов является то, что они под действием разбавленных кислот очень легко претерпевают аниотропную перегруппировку с перемещением гидроксила и увеличением числа сопряженных связей⁽¹⁾. Исследование этой перегруппировки представляет интерес с точки зрения возможности получения первичных полиеновых спиртов, в особенности изопреноидного типа.

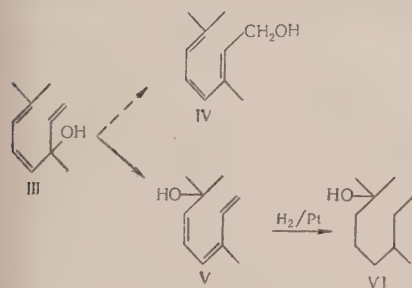
Мы исследовали аниотропную перегруппировку 2,6-диметилокта-2,4,7-триен-6-ола (III), который по строению углеродной цепочки является аналогом линалоола с одной дополнительной двойной связью.

Действием ацетиленида лития в растворе жидкого аммиака на 2-метилпента-2,4-диен-6-он (I) с хорошим выходом был получен ранее не описанный 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ол (II).

При поглощении 1 моля водорода в присутствии Pd-катализатора карбинол III был превращен в 2,6-диметилокта-2,4,7-триен-6-ол (III), представляющий собой жидкость с приятным цветочным запахом.



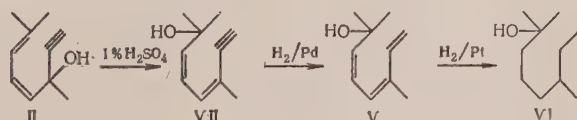
Для аниотропной перегруппировки карбинола III возможны два направления: либо перегруппировка в сторону образования первичного спирта (дегидрогераниола IV) со сдвигом одной двойной связи, либо в сторону образования третичного спирта V с одновременным сдвигом двух двойных связей.



Мы установили, что при действии на карбинол III 0,05%-й серной кислоты в течение 1,5 час. при комнатной температуре образуется только третичный спирт V, а первичный спирт IV не образуется.

Для доказательства такого направления реакции полученный V подвергался исчерпывающему гидрированию в 2,6-диметилоктан-2-ол (VI), затем этот же спирт VI получен путем следующих реакций:

2,6-Диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ол (II), для которого возможна аниотропная перегруппировка только в сторону образования третичного спирта,

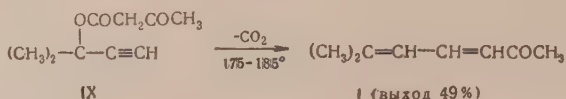


под действием 1%-й серной кислоты изомеризуется в 2,6-диметилокта-2,5-диен-7-ин-2-ол (VII). Последний при частичном гидрировании в присутствии Pd-катализатора превращается в V, а при полном гидрировании в присутствии Pt-катализатора превращается в VI. Предельные спирты VI, полученные обоими методами, дают 3,5-динитробензоаты (молекуляр-

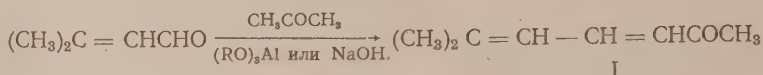
ные соединения с α -нафтиламином), плавящиеся при одной и той же температуре (100—101°) и не давшие депрессии при совместном плавлении.

Метилгептадиенон I, необходимый для синтеза карбинола II, получался нами двумя путями:

1. Пиролизом ацетоацетата диметилэтинилкарбинола (2,3):



2. Конденсацией диметилакрилового альдегида с ацетоном под влиянием изопропилата и третичного амилата алюминия (выход 68—72%) а также едкого натра (выход 47,5%).



Экспериментальная часть

Синтез 2-метилгепта-2,4-диен-6-она (I) из диметилэтинилкарбинола (VIII)

а) Ацетоацетат диметилэтинилкарбинола (IX). К нагретой до 85° смеси 120 г диметилэтинилкарбинола (VIII) и 10 капель триэтиламина при перемешивании в течение 1,5 час. прибавлено 112 г дикетена (т. кип. 51—52°/50 мм; n_D^{20} 1,4350). Реакционная масса перемешивалась 15 мин. при 85—95° и была подвергнута перегонке в вакууме. Получено 191 г (92% считая на дикетен) ацетоацетата диметилэтинилкарбинола (IX) с т. кип. 90—92°/10 мм (2).

б) Пиролиз ацетоацетата диметилэтинилкарбинола (IX). Смесь 90 г IX и 100 мл сухого вазелинового масла нагрелась при 175—185° в течение 5 час. При этом наблюдалось непрерывное выделение углекислого газа.

В конце опыта температура стала постепенно падать вследствие накопления низкокипящей жидкости, и выделение углекислого газа сильно замедлилось. В вакууме 15 мм отогнано 12 г жидкости с т. кип. 30—38° n_D^{20} 1,4405. Остаток нагрет 30 мин. при 190—210° до прекращения выделения газа, и продукт отогнан в вакууме. Получено 29 г (I) с т. кип. 77—79°/7 мм; n_D^{20} 1,5327 (4). $\lambda_{\text{макс}}$ * (в изооктане) 275 мμ. Выход 49%.

2,4-Динитрофенилгидразон диенона I плавится при 209—210° (из смеси этилового спирта с этилацетатом). $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) 372 мμ.

Семикарбазон диенона I имеет т. пл. 174—175° (из этилового спирта) $\lambda_{\text{макс}}$ (в метаноле) 295 мμ ($\lg \epsilon$ 4,746).

Конденсация диметилакрилового альдегида с ацетоном.

а) К суспензии 8 г тонкоизмельченного едкого натра в 650 мл сухого ацетона за несколько минут при охлаждении водопроводной водой прибавлено 78,7 г диметилакрилового альдегида (т. кип. 133—135°; n_D^{20} 1,4525), при этом наблюдалось разогревание до 40°. Смесь перемешивалась 10 мин. затем отстоявшийся щелочной раствор отделен, ацетоновый раствор нейтрализован твердой углекислотой, высушен и перегнан. Полученный сырой кетон I с т. кип. 50—60°/1 мм перегнан с водяным паром и затем снова перегнан в вакууме. Получено 55 г диенона I с т. кип. 56—59°/1 мм n_D^{20} 1,5310. Выход 47,5%.

б) Смесь 10,7 г диметилакрилового альдегида, 260 мл ацетона, 500 мл бензола и 87 г 35%-го бензольного раствора третичного амилата алюминия

* Ультрафиолетовые спектры снимались в оптической лаборатории Московского государственного университета.

превращалась при кипении в токе азота 40 час. Затем к охлажденной до 0° смеси при перемешивании прибавлено 200 мл 10%-й серной кислоты. Продукт экстрагирован эфиром, промыт 5%-м раствором бикарбоната натрия, водой, сушен сульфатом магния и перегнан. Получено 11,4 г (выход 72%) мегилгептадиенона I с т. кип. 57—59°/1 мм; n_D^{20} 1,5301. При применении опропилата алюминия выход метилгептадиенона составлял 68%.

Конденсация ацетиленов с 2-метилгепта-2,4-диеноном

2,6-Диметилгепта-2,4-диен-7-ин-6-ол (II). Реакция проводилась в трехгорлой колбе емкостью 3 л, снабженной механической мешалкой, газопроводящими трубками для ацетиленов и аммиака, термометром, капельной воронкой и осушающей трубкой со щелочью.

В колбе сконденсировано 1200 мл сухого жидкого аммиака при охлаждении смесью твердой углекислоты с ацетоном. Затем в аммиак пропускался энергичный ток очищенного ацетиленов, и через 25 мин. в перемешиваемую жидкость за 15 мин. внесено 6,5 г мелко нарезанного лития. Через 40 мин. первоначально черная реакционная масса стала молочного цвета, что указывало на полноту превращения лития в ацетиленид. Ток ацетиленов значительно уменьшен и к ацетилениду лития при перемешивании при температуре —70° в течение 2,5 час. добавлено 57,3 г (0,46 моля) метилгептадиенона I в 250 мл абс. эфира. Затем реакционная масса перемешивалась масса при —70° и была оставлена при охлаждении на ночь. На следующий день охлаждение снято и аммиак удален. При температуре —5° добавлено 300 мл эфира, 300 мл воды и 60 г хлористого аммония. Эфирный слой отделен, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 7 г карбинола II с т. кип. 52—61° при 0,1 мм. После очистки карбинола от примеси метилгептадиенона с помощью семикарбазида выделено 2,6-диметилгепта-2,4-диен-7-ин-6-ол (II) с т. кип. 60—62° при 0,05 мм; n_D^{20} 1,5120; d_4^{20} 0,9055; MR найд. 50,07; выч. 46,91. λ_{\max} (в изооктане) 274 мμ ($\lg \epsilon$ 4,416), 274 мμ ($\lg \epsilon$ 3,740). Выход 51%.

Найдено* %: С 80,10; 80,17; Н 9,62; 9,58
 $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 79,95; Н 9,39

2,6-Диметилгепта-2,4,7-триен-6-ол (III). 7,5 г (0,05 моля) 2,6-метилгепта-2,4-диен-7-ин-6-ол (II) гидрировались в 30 мл абс. этилового спирта в присутствии Pd-катализатора. За 1 час поглотилось расчетное количество (0,05 моля) водорода (1240 мл; 18°/749 мм), и гидрирование было прервано. После перегонки получено 6,9 г 2,6-диметилгепта-2,4,7-триен-6-ол (III) в виде бесцветной жидкости с приятным эфирным запахом с т. кип. 47—48°/0,04 мм; n_D^{20} 1,5039; d_4^{20} 0,8804; MR найд. 51,14; выч. 48,50. λ_{\max} (в метаноле) 273 мμ ($\lg \epsilon$ 4,079), 280 мμ ($\lg \epsilon$ 3,340).

Найдено* %: С 78,05; 77,95; Н 10,57; 10,60
 $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,85; Н 10,58

2,6-Диметилгепта-3,5,7-триен-2-ол (V). Смесью 4,2 г 2,6-диметилгепта-2,4,7-триен-6-ол (III), 60 мл 0,05%-й серной кислоты и 0,01 г прохинона встряхивалась в течение 90 мин. при комнатной температуре. Продукт экстрагирован эфиром, промыт 5%-м раствором бикарбоната натрия, водой, высушен и перегнан. Получено 3,0 г (выход 72%) 2,6-диметилгепта-3,5,7-триен-2-ол (V) с т. кип. 53—55°/0,02 мм; n_D^{20} 1,5311; d_4^{20} 0,8945; MR найд. 52,61; выч. 48,50. λ_{\max} (в изооктане) 268 мμ ($\lg \epsilon$ 4,528), 279 мμ ($\lg \epsilon$ 4,428).

Найдено %: С 77,56; 77,70; Н 10,52; 10,62
 $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,85; Н 10,58

* Анализ был выполнен сразу же после перегонки карбинола II.

1,52 г (0,01 моля) карбинола (V) подвергнуто исчерпывающему гидрированию в 8 мл абс. этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Поглощено 0,0294 моля водорода (660 мл, 18°; 753 мм). После перегонки получено 1,3 г 2,6-диметиллоктан-2-ола (VI) с т. кип. 82—83°/10 мм: n_D^{20} 1,4352; d_4^{20} 0,8335; MR найд. 49,72; выч. 49,90. λ_{\max} (в изеооктане) 265 мμ.

Найдено %: С 75,77; 75,63; Н 13,74; 13,63
 $C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: С 75,86; Н 14,00

Молекулярное соединение 3,5-динитробензоата спирта (VI) с α -нафтиламином имеет т. пл. 100—101° (из этилового спирта).

Найдено %: N 8,84; 8,62
 $C_{27}H_{33}O_6N_3$. Вычислено %: N 8,47

2,6-Диметиллокта-3,5-диен-7-ин-2-ол (VII). Смесь 8 г 2,6-диметиллокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (II), 54 мл эфира, 535 мл 1%-й серной кислоты и 0,01 г гидрохинона перемешивалась в атмосфере азота 5 час. при комнатной температуре. Продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором бикарбоната натрия, водой, высушен и перегнан.

Получено 6,3 г (выход 79%) 2,6-диметиллокта-3,5-диен-7-ин-2-ола (VII) с т. кип. 59—62°/0,05 мм; n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 0,9097. MR найд. 50,97; выч. 46,91. λ_{\max} (в изеооктане) 262 мμ ($\lg \epsilon$ 4,506).

Найдено %: С 79,14; 79,01; Н 9,00; 9,17
 $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 79,95; Н 9,39

Гидрирование 2,6-диметиллокта-3,5-диен-7-ин-2-ола (VII)

2,6-Диметиллокта-3,5,7-триен-2-ол (V) и 2,6-диметиллоктан-2-ол (VI). 5,1 г (0,034 моля) 2,6-диметиллоктадиен-3,5-ин-6-ола-2 (VII) гидрировались в 15 мл абс. этилового спирта в присутствии Pd-катализатора. За 2 часа поглощено рассчитанное количество (0,034 моля) водорода (860 мл; 18°/739 мм) и гидрирование было прервано. После перегонки получено 4,1 г 2,6-диметиллокта-3,5,7-триен-2-ола (V) с т. кип. 55—56° при 0,02 мм; n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 0,8976; MR найд. 51,9; выч. 48,50. λ_{\max} (в изеооктане) 267 мμ ($\lg \epsilon$ 4,399), 289 мμ ($\lg \epsilon$ 4,103).

Найдено %: С 78,19; 78,24; Н 10,57; 10,63
 $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,91; Н 10,59

3,1 г (0,02 моля) 2,6-диметиллокта-3,5,7-триен-2-ола (V) подвергнуто исчерпывающему гидрированию в 12 мл абс. этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Поглощено 1480 мл водорода (18°/739 мм), что соответствует 2,9 моля водорода на 1 моль вещества. После перегонки получено 2,9 г диметиллоктан-2-ола (VI) с т. кип. 81—83°/10 мм: n_D^{20} 1,4352; d_4^{20} 0,8333. Молекулярное соединение 3,5-динитробензоата спирта VI с нафтиламином имеет т. пл. 100—101° (из этилового спирта) и не дает депрессии при совместном плавлении с 3,5-динитробензоатом спирта V, описанным выше.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Heilbron, E. R. Jones et al., J. Chem. Soc., 1943, 261, 268; 1944, 136, 140, 141, 144; 1945, 84, 90; 1949, 2031. ² R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 82. ³ И. Н. Назаров и др., ДАН, 114, № 2 (1957). ⁴ R. Kuhn, M. Hoffer, Ber., 651 (1932).

* Заниженный процент углерода в этом и других спиртах с несколькими двойными связями (см. ниже) объясняется большой чувствительностью этих соединений к кислороду воздуха.

ХИМИЯ

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Ф. К. ВЕЛИЧКО

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ
И ω,ω -ДИХЛОРАЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ**

Поскольку ртутноорганические соединения, содержащие трихлорметильную или дихлораллильную группы представляют интерес с точки зрения изучения химического поведения этих групп, мы исследовали возможность синтеза таких соединений и изучили некоторые их превращения. В то время как ртутноорганические соединения, содержащие трифторметильную⁽¹⁾ или трийодметильную⁽²⁾ группы, описаны, попытки синтеза трихлорметильных соединений декарбоксилированием трихлорацетата ртути⁽³⁾ или фотохимической реакцией четыреххлористого углерода со ртутью⁽⁴⁾ остались безуспешными.

Ни один представитель ω,ω -дигалоидаллильных ртутноорганических соединений не описан до настоящего времени в литературе.

Нами изучены реакции бромтрихлорметана, бром- и йоддихлорметана, 1-дихлор-3-йодпропена-1* со ртутью при освещении у.-ф. светом нагретой до 70—80° и энергично перемешиваемой реакционной массы, а также реакция йодтрихлорметана со ртутью при простом встряхивании этих агентов без освещения. При этом получены следующие соединения: I_3HgBr , CHCl_2HgBr , CHCl_2HgJ , $\text{CCl}_2 = \text{CHCH}_2\text{HgJ}$ и CCl_3HgJ с выходами, соответственно, 41; 1,2; 2,5; 67 и 12% от теории.

При взаимодействии бромтрихлорметана с рассчитанным количеством 1% амальгамы натрия наряду с гексахлорэтаном с небольшим выходом получена также бромистая трихлорметилртуть, а не симметричное соединение $(\text{CCl}_3)_2\text{Hg}$. Аномалия такого рода известна лишь для йодистой хлоексилртути⁽⁵⁾.

В отличие от хлорметилмеркургалогенидов, разлагающихся под действием щелочей с выделением ртути⁽⁶⁾, трихлорметилмеркурбромид при обработке влажной окисью серебра превращается в сравнительно устойчивую гидроокись трихлорметилртути. Осторожной нейтрализацией водного раствора CCl_3HgOH соляной или йодистоводородной кислотой получены CCl_3HgCl и CCl_3HgJ . Этим же путем из $\text{CCl}_2 = \text{CHCH}_2\text{HgJ}$ получены хлорид и бромид.

Нами найден еще более простой и удобный способ перехода от алкилртути-йодидов к хлоридам, заключающийся в обменной реакции с сулемой и нагревании в эфире или спирте. Реакция идет по схеме:



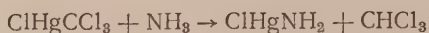
В ряде реакций трихлорметильные соединения ртути напоминают так называемые «квазикомплексные» соединения. Трихлорметилмеркургалоген-

* Получен из $\text{CCl}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$, а также из $\text{CCl}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$ обменной реакцией с уксусной кислотой, т. к. 69 — 70°/10 мм

Найдено %: С 15,29; 15,20; Н 1,39; 1,57
Вычислено %: С 15,21; Н 1,28.

ниды дают комплексы с пиридином, как и «квазикомплексные» соединения (7,8). В случае CCl_3HgJ комплекс неустойчив и при хранении быстро разлагается.

При действии на хлороформенный раствор CCl_3HgCl сухого аммиака не образуется бистрихлорметилртуть, а с выходом 95,5% образуется неплавкий преципитат:



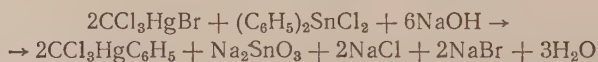
Хлористого аммония в реакционной массе не обнаружено.

Сероводород уже на холоду количественно выделяет из спиртового раствора бромистой трихлорметилртути HgS .

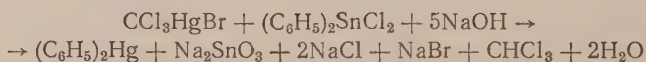
Своеобразно проходят также реакции бромистой трихлорметилртути с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$.

При взаимодействии бромистой трихлорметилртути с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ в обычных для получения несимметричных ртутьорганических соединений условиях (9) наряду с фенилтрихлорметилртутью получена бромистая фенилртуть. Подобный обмен радикалами между RHgX и R'MgX с образованием R'HgX и RMgX отмечен лишь в немногих случаях (10-12).

Взаимодействие бромистой трихлорметилртути с дифенилдихлорстаном в обычных условиях (13) протекает по разным направлениям в зависимости от количества взятой в реакцию щелочи. При стехиометрическом отношении реагентов в соответствии с уравнением:



была получена фенилтрихлорметилртуть с выходом 49%. С большим количеством щелочи реакция идет с образованием дифенилртути (29%), по видимому по уравнению:



В обоих случаях наблюдалось значительное образование неплавких и не растворимых осадков, содержащих ртуть.

С метилспиртовым HCl фенилтрихлорметилртуть образует с количественным выходом $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$, что указывает на большую относительную электроотрицательность трихлорметильной группы по сравнению с фенильной. При получасовом нагревании фенилтрихлорметилртути в запаянной ампуле при 150° образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ (80%):



При попытке синтезировать фенилтрихлорметилртуть фотохимически декарбоксилированием при обычной температуре $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCCL}_3$ (полученной из $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ и CCl_3COOH) в метаноле из реакционной массы наряду с непрореагировавшим продуктом была выделена лишь хлористая фенилртуть.

Аналогичный результат получен при нагревании $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCCL}_3$ в вакууме до 240° в течение нескольких минут.

Действие обычных «симметризаторов» (KJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Cu) на трихлорметилмеркургалогениды не приводит к образованию бистрихлорметилртути.

Данные анализов и т. пл. синтезированных ртутьорганических соединений приведены в табл. 1.

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %	Вычислено, %
I_3HgBr	165	C 3,10; 3,25; Cl 26,78; 26,69; Br 20,03; 20,23	C 3,03; Cl 26,68; Br 20,03
$I_3HgBr \cdot C_5H_5N$	87	C 15,15; 14,91; H 0,87; 0,81; Cl 22,08; 22,00; Br 16,57; 16,55	C 15,07; H 1,05; Cl 22,25; Br 16,72
I_3HgJ	117	C 2,85; 2,93; Cl 23,42; 23,92	C 2,69; Cl 23,85
I_3HgCl	173	C 3,29; 3,16; Hg 56,90	C 3,39; Hg 56,60
I_3HgOH	175	C 3,91; 4,00; H 0,02; 0,05; Cl 31,66	C 3,57; H 0,30; Cl 31,65
$I_3HgC_6H_5$	116	C 20,84; 21,02; H 1,13; 1,22; Cl 26,11; 26,43	C 21,23; H 1,27; Cl 26,79
Cl_2HgBr	152	C 3,36; 3,24; H 0,23; 0,28; галлонд 40,98	C 3,30; H 0,28; галлонд 41,39;
Cl_2HgJ	130	C 2,49; 2,59; H 0,32; 0,31	C 2,92; H 0,24
$I_2=CHCH_2HgJ$	46	C 8,80; 8,85; H 0,72; 0,64; Cl 16,97; 17,04	C 8,23; H 0,69; Cl 16,20
$I_2=CHCH_2HgBr$	94,5	C 8,67; 8,73; H 0,79; 0,77	C 9,23; H 0,77
$I_2=CHCH_2HgCl$	100	C 10,17; 10,39; H 0,94; 1,13	C 10,41; H 0,87
$I_5HgOCOCCL_3$	240	C 21,46; 21,43; H 1,10; 1,27; Hg 45,52; 46,05	C 21,60; H 1,15; Hg 45,35
$I_2=C(CH_3)CH_2HgJ^*$	101	C 10,65; 10,78; H 1,02; 0,98	C 10,64; H 1,12
$I_2=C(CH_3)CH_2HgBr$	109	Br 20,30; 20,43	Br 19,75
$I_2=C(CH_3)CH_2HgCl$	127	Cl 29,69; 29,56	Cl 29,54

* Получен из 1,1-дихлор-2-метил-3-йодпропена-1, т. кип. 77°/10 мм.

Найдено % : C 19,49; 19,49; H 2,05; 2,02
Вычислено % : C 19,15; H 2,01

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. J. Emeleus, R. H. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1949, 2948, 2953.
А. М. Котон, Т. М. Зорина, Э. Г. Осберг, ЖОХ, 17, 59 (1947). ³ M. S. Parash, F. W. Staveley, J. Am. Chem. Soc., 45, 2961 (1923). ⁴ А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 655. ⁵ А. Г. Макарова, Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, 1945, стр. 20. ⁶ Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Ф. А. Токарева, ЖОХ, 7, 262 (1937). ⁷ Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СР, ОХН, 1942, 14. ⁸ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Босов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 146. ⁹ S. Hilpert, G. Grüttnner, Ber., 48, 906 (1915). ¹⁰ А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 11. ¹¹ А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 317. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, В. А. Тартаковский, ЖОХ, 26, 2998 (1956). ¹³ Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 5, 1171 (1935).

Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Н. ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-МЕТОКСИИНДОЛА

Производные 5-оксииндола, лежащего в основе структуры серотонина

NCCc1c[nH]c2ccccc12

, вещества, обладающего разнообразными физиологическими свойствами, представляют значительный интерес, так как многие из них являются сильнейшими антиметаболитами серотонина.

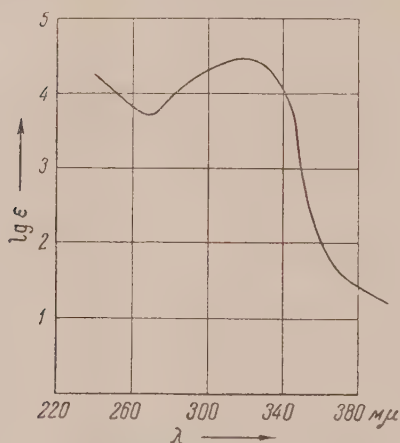


Рис. 1. Спектр поглощения 2-фенил-5-метоксииндола (I)

В настоящей работе нами синтезирован ряд 2-арил-5-метоксииндолов путем конденсации *n*-анизидина с замещенными ω -галогеноацетофенонами.

В литературе имеются указания о получении таким путем 2-фенил-5-метоксииндола (I) ⁽¹⁾ и 2-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (II) ⁽²⁾, однако экспериментальные подробности, в особенности относительно выделения продуктов реакции (что представляет наибольшие трудности), сообщены не были.

Строение 2-фенил-5-метоксииндола было доказано ⁽¹⁾ тем, что при его озонировании образуется *N*-бензоил-5-метоксиантраниловая кислота ⁽¹⁾. 2-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндол был получен также из крайне неустойчивого к действию света и воз-


духа *n*-метоксифенилгидразона *n*-метоксиацетофенона ⁽³⁾.

Выходы и свойства полученных нами соединений приведены в табл. 1. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для получения индолов сходны между собой (см. табл. 2 и рис. 1).

Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4. Во всех случаях как растворитель применялся метиловый спирт. Ввиду плохой растворимости II и VIII в метиловом спирте для этих веществ определяли процент поглощения (насыщенный раствор, толщина слоя 0,0113 см).

3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндол (XII) был получен циклизацией (*n*-метоксифенил)-аминометил-(*n*-метоксифенил)-кетона (XIII) с помощью хлористого цинка.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для исходного анизидинокетона (XIII), для 2-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (II) и для 3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (XII) резко отличаются (см. рис. 2).

Формула	Исходный галогеноацетофенон	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-\text{NH}$ 	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	59	$\frac{167-167,5^*}{170(4)} \cdot 3$						
II	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 (4)$	28	$\frac{214,5-215,5^*}{213-214(4), 215(4)}$						
III	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (4)$	59	185—185,5	80,96	6,60	5,95	80,98	6,37	5,90
IV	$2,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 (2,5)$	23	171—175	81,23	6,76		81,24	6,82	
V	$3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 (3,4)$	24	146—147	81,42	6,91	5,63	81,24	6,82	5,75
VI	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} (4)$	66	200—201	59,54	4,40	4,68	59,61	4,00	4,64
VII	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} (4)$	83	190,5—191	70,21	4,66	5,93	69,91	4,69	5,43
VIII	$4\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 (4)$	98	205—208	84,21	5,59	4,40	84,25	5,73	4,08
IX	$4\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCCH}_3 (4)$	48	267,5—269	72,79	5,74		72,87	5,75	
X	$4\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} (4)$	40	206—207	74,82	5,76		75,29	5,47	
XI	$2\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Cl}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} (2)$	8,5	162,5—163,5	75,39	5,46	5,90	75,92	5,47	5,85

* Над чертой — собственные данные, под чертой — литературные данные.

Феркаде и Янецкий ⁽⁴⁾ получили при действии хлористого цинка на фенациланилин при температуре 180° 2-фенилиндол с выходом 39%. Авторы предположили, что первоначально образующийся 3-фенилиндол под действием хлористого цинка при высокой температуре перегруппировывается в 2-фенилиндол. Перегруппировка 3-фенилиндола в 2-фенилиндол при нагревании с хлористым цинком до 180° ранее была осуществлена Фишером и Шмиттом ⁽⁵⁾. Нам удалось показать, что в более мягких условиях (в этиловом спирте) при циклизации анизидинокетона (XII) действительно образуется замещенный 3-фенилиндол (XIII).

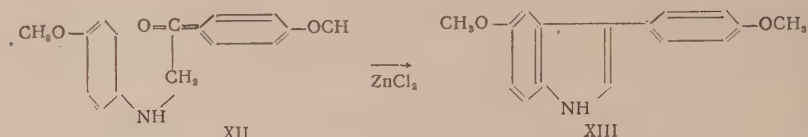


Таблица 2

R	$\lambda_{\text{макс}}$ м μ	lg макс
I —	318	4,43
II —		
III —	319	4,50
V —	320	4,59
VII —	323	4,54
XI —	326	4,47
IX —	326	4,54
VIII —	334	

Спектры снимались в лаборатории Л. А. Казичиной. Считаю своим долгом выразить ей свою благодарность.

Экспериментальная часть

I. 2-арил-5-метоксииндолы получались по следующей методике: смесь 5 молей *n*-анизидина и 1 моль ω -галогеноацетофенона нагревали в течение 15 мин. при 180—200°. Охлажденную реакционную смесь растворяли в минимальном количестве метилового спирта и выливали в приблизительно десятикратный объем соляной кислоты (1:4). Полученный осадок сушили в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

2-фенил-5-метоксииндол (I), кристаллизовали из метилового спирта.

2-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндол (II), а также 2-(*m*-бромфенил)-5-метоксииндол (VI) очищались кристаллизацией из четыреххлористого углерода, а затем из метилового спирта.

2-(*n*-хлорфенил)-5-метоксииндол (VII) кристаллизовали из четыреххлористого углерода, а затем из этилового спирта.

2-(*o*-толил)-5-метоксииндол (III) кристаллизовали из смеси бензола и изооктана, а затем из бензола.

2-(*n*-ксиллил)-5-метоксииндол (IV) экстрагировали изооктаном и после удаления растворителя кристаллизовали из метилового спирта.

2-(*o*-ксиллил)-5-метоксииндол (V) экстрагировали эфиром, эфирный раствор очищали кипячением с Al_2O_3 , после удаления эфира обрабатывали смесью бензол-изооктан. Полученное вещество кристаллизовали из бензола, а затем из водного метилового спирта.

2-(*n*-дифенил)-5-метоксииндол (VIII) кристаллизовали из толуола.

2-(*n*-ацетаминфенил)-5-метоксииндол (IX) кристаллизовали из уксусной кислоты, а затем из метилового спирта.

2-(*n*-оксибензил)-5-метоксииндол (X) экстрагировали изооктаном и, удалив растворитель, кристаллизовали из бензола.

2-(*o*-оксибензил)-5-метоксииндол (XI) экстрагировали изолом, раствор кипятили с Al_2O_3 , по испарении растворителя кристаллизовали из смеси бензол-изооктан.

II. Получение (*n*-метоксифенил)-аминометил-метоксифенил-кетона (XIII). 9,84 г *n*-анизидина прибавили к раствору 9,16 г *n*-метокси- ω -бромацетофенона в 30 мл метилового спирта. Через полчаса осадок выпавший в осадок анидинокетон. Упариванием маточного раствора получили еще некоторое количество анидинокетона. Общий выход 9,5 г (88%). пл. 126—127° (из спирта).

Найдено %: N 5,11

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: N 5,16

III. Получение 3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (XII). 5 г (*n*-метоксифенил)-аминометил-(*n*-метоксифенил)-кетона и 10 г хлористого цинка растворили в 20 мл абс. этилового спирта и нагревали 7 час. до кипения. Реакционную смесь вылили в 150 мл соляной кислоты

4. Полученный осадок сушили в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием, экстрагировали из него долом изооктаном. Получили 1,1 г (3%) 3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола, перекристаллизовали из метилового спирта. Т. пл. 151,5—152°.

Найдено %: C 75,94; 75,52; H 6,39; 6,16; N 5,75

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: C 75,86; H 5,97; N 5,53

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 I 1957

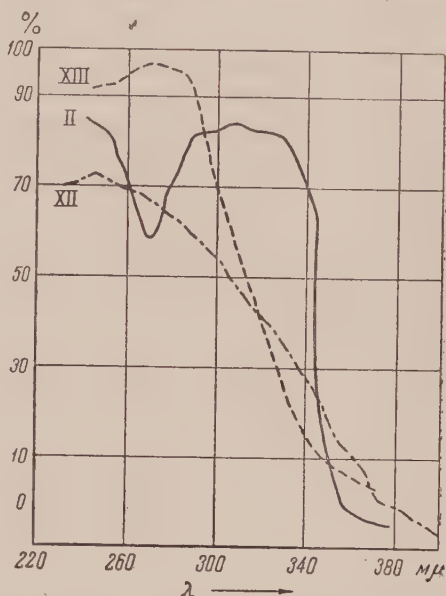


Рис. 2. Спектры поглощения 2-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (II), 3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндола (XII) и (*n*-метоксифенил)-аминометил-(*n*-метоксифенил)-кетона (XIII). Насыщенные растворы. $d = 0,0113$ см

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Mentzer, D. Molho, Y. Berquer, Bull. Soc. Chim. Franc., **17**, 555 (1950).
- ² C. Mentzer, C. R., **222**, 1676 (1946).
- ³ A. Korczynski, L. Kierk, Gazz. Chim. Ital., **55**, 361 (1925).
- ⁴ E. Janetzky, P. Verkade, Rec. v. Chim., **64**, 129 (1945).
- ⁵ E. Fischer, Th. Schmitt, Ber., **21** 1811 (1888).

Академик Г. Г. УРАЗОВ, А. К. КИРАКОСЯН и Р. С. МХИТАРЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АММИАКОМ И ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучение взаимодействия между хлористым цинком и аммиаком в водной среде во всем интервале концентраций последнего в растворе при разных температурах не проведено. Имеющиеся исследования посвящены синтезу аммиакатов хлористого цинка и их термической устойчивости.

Безводный гексамминоцинкхлорид получен пропусканием газообразного аммиака через безводный хлористый цинк (¹, ⁴). Определена упругость диссоциации гексамминоцинкхлорида и продуктов его распада (², ⁴). Моноаквопентаминоцинкхлорид получен охлаждением насыщенного аммиачного раствора хлористого цинка (¹¹). Тетраамминоцинкхлорид с различным содержанием воды получен охлаждением аммиачного раствора хлористого цинка (³, ⁵, ⁷). Определена температура разложения (³). Диамминоцинкхлорид, как содержащий кристаллизационную воду, так и безводный, получен различными методами: растворением окиси цинка в растворах хлористого аммония (⁹), пропусканием газообразного аммиака через раствор хлористого цинка (⁵, ⁸), термическим разложением высших аммиакатов хлористого цинка (⁵, ⁶) и др. Определены температуры диссоциации и начало разложения диамминоцинкхлорида (¹, ³). Моноамминоцинкхлорид является конечным продуктом термического разложения высших аммиакатов, его можно без разложения перегнать (⁵). На получение аммиакосодержащих основных солей указывают Андре (⁸) и Аллан (¹⁰). Они получили аммиакосодержащие основные соли растворением безводного хлористого цинка в концентрированных водных растворах аммиака.

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия между хлористым цинком и аммиаком в водной среде проводилось методом изотермической растворимости. Взаимодействие между аммиаком и хлористым цинком в водной среде идет в две стадии: при малых содержаниях аммиака в равновесной жидкой фазе кристаллизуются аммиакосодержащие основные соли, а при его высокой концентрации — аммиакаты хлористого цинка.

Область кристаллизации аммиакатов рассматривалась как тройная система, составленная из хлористого цинка, аммиака и воды, и изучалась при двух температурах — при 0 и 25°, с целью определения изменения растворимости $ZnCl_2$ в водно-аммиачных растворах и составов кристаллизующихся фаз в зависимости от температуры. Область кристаллизации основных солей изучалась только при 25°.

В области кристаллизации основных солей брались водные растворы аммиака различной концентрации и в них вносился кристаллический хлористый цинк до появления осадков основных солей. Для изучения области кристаллизации аммиакатов брались растворы хлористого цинка различной концентрации и через них пропускался газообразный аммиак до появления кристаллического осадка.

Приготовленные смеси из области кристаллизации аммиаков выдерживались в закрытых сосудах в термостате с перемешиванием 6—8 час., для смесей из области кристаллизации основных солей до установления равновесия между жидкими и твердыми фазами требовалось 20—25 дней. Жидкие и твердые фазы из обеих областей системы анализировались содержанием Zn^{2+} осаждением двухзамещенным фосфорнокислым аммонием, на Cl^- —титрованием раствором азотнокислого серебра, на OH^- NH_3 как в твердых, так и в жидких фазах — прямым титрованием серной кислотой.

Обсуждение результатов

Кристаллизация аммиакосодержащих основных солей завершается при выдержании 9,04 вес.% аммиака и 18,92 вес.% хлористого цинка в равновесной жидкой фазе. Содержание хлористого цинка увеличивается с возра-

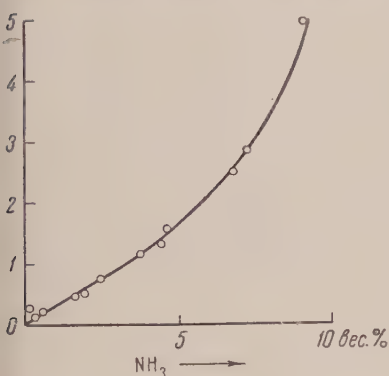


Рис. 1

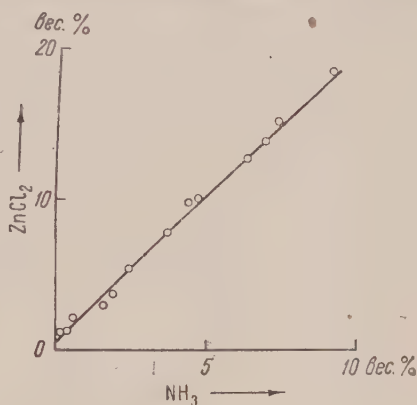


Рис. 2

нием концентрации аммиака и прямо пропорционально его содержанию в жидкой фазе (рис. 2).

Кристаллизация аммиакосодержащих основных солей хлористого цинка является результатом частичного протекания реакции обмена между гидроксидом аммония и хлористым цинком. С возрастанием концентрации аммиака в жидкой фазе обмен между указанными веществами уменьшается (параболической зависимости) (рис. 1).

Твердые фазы области кристаллизации основных солей хлористого цинка являются образованиями переменного состава. Они все без исключения содержат аммиак и имеют состав $ZnCl_2 \cdot nZn(OH)_2 \cdot sNH_3 \cdot xH_2O$, где коэффициенты n , s и x имеют различные значения, как целые, так и дробные.

Содержание аммиака в твердых фазах зависит от его концентрации в жидких фазах. Чем больше аммиака в жидкой фазе, тем больше он входит в состав твердой фазы, а содержание гидроксидов цинка при этом соответственно уменьшается.

Аммиакосодержащие основные соли хлористого цинка, несмотря на различные химические составы, обладают одинаковыми свойствами (термическими, кристаллооптическими и др.). Дебайегранмы указанных солей полностью сходны между собою. Совпадение некоторых свойств, а также кристаллической решетки аммиакосодержащих основных солей, вероятно, связано с изоморфным замещением групп, входящих в состав этих веществ, скорее всего OH^- и NH_3 и, может быть, H_2O и NH_3 .

Кристаллизация аммиаков как при 0° , так и при 25° начинается при выдержании 11,0 вес.% аммиака и 28,0 вес.% хлористого цинка в равновесном растворе. Между началом кристаллизации аммиаков и завершением кристаллизации аммиакосодержащих основных солей имеется

некоторый промежуток (от 9,0 до 11 вес. % аммиака в растворе), при котором, вследствие высокой растворимости вновь образовавшегося соеди-

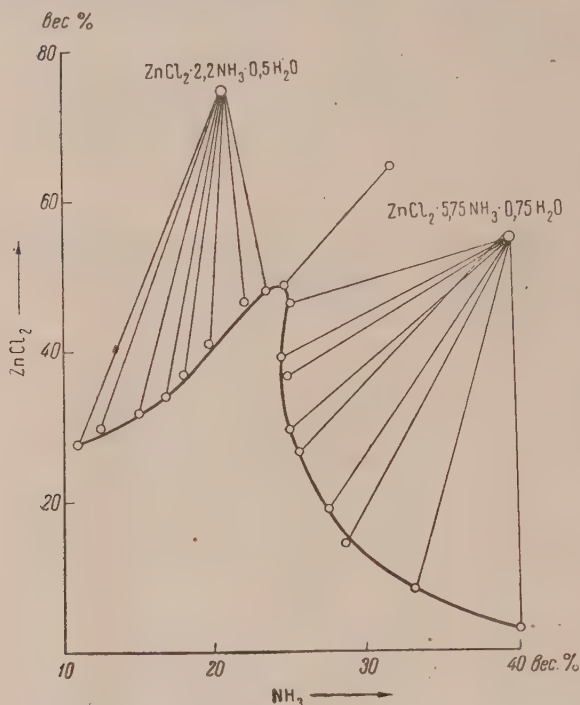


Рис. 3

Кристаллизация $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ как при 0° , так и при 25° начинается при содержании аммиака 11 вес. % и заканчивается при 24,64 вес. % аммиака в равновесном растворе.

Растворимость последнего соединения возрастает с концентрацией аммиака в растворе и не зависит от температуры. Поэтому значение растворимости хлористого цинка при 25° полностью совпадает со значением при 0° . Точке совместной кристаллизации $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,75\text{NH}_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ при 0° ; $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,33\text{NH}_3 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$ при 25° соответствуют растворы состава NH_3 24,14 вес. %, ZnCl_2 48,38 вес. % и H_2O 26,98 вес. %.

Высаливания высших аммиакатов $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,75\text{NH}_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,33\text{NH}_3 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$ в начале их кристаллизации происходят в несколько раз быстрее, чем при завершении кристаллизации, это особенно отчетливо видно при 0° . Снижение температуры способствует

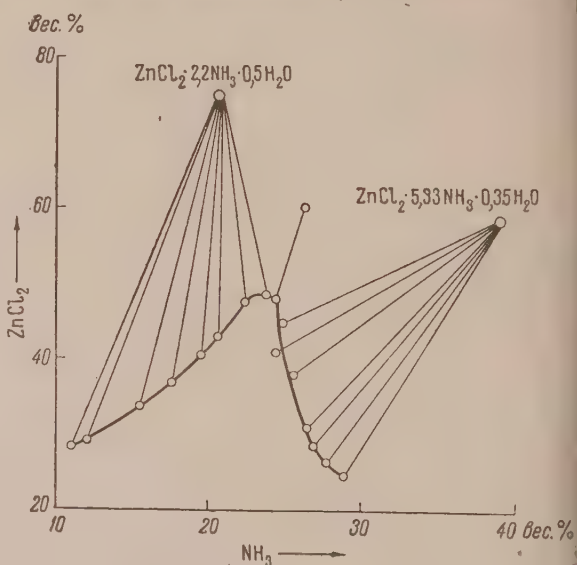


Рис. 4

кристаллизации веществ, богатых аммиаком и кристаллизационной водой.

Перечисленные аммиакаты хлористого цинка являются хорошо кристаллизующимися веществами. На воздухе они все без исключения разлагаются. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе через 2,5—3 часа переходит в безводный диаминоцинкхлорид $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Вещества $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,75\text{NH}_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,33\text{NH}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ как на воздухе, так и над 96% серной кислотой через 5—6 час. также переходят в безводный диаминоцинкхлорид.

На кривой нагревания $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеется три эндотермических эффекта. При первых двух термических эффектах при 65° и при 5° удаляются 0,2 мол. аммиака, а кристаллизационная вода полностью. При третьем эффекте при 230—245° оставшийся безводный диаминоцинкхлорид плавится и начинается его разложение. Дальнейшее нагревание диаминоцинкхлорида не сопровождается термическими эффектами. По кривым нагревания в данном случае нельзя установить температуры разложения диаминоцинкхлорида до моноаминоцинкхлорида. При высоких температурах — выше 400° моноаминоцинкхлорид частично разлагается. На кривой нагревания $\text{ZnCl}_2 \cdot 5,75\text{NH}_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ имеется два термических эффекта. При первом эффекте при 75—100° удаляются одновременно вода и аммиак до безводного диаминоцинкхлорида. Второй — при 230—245° отвечает плавлению и началу разложения $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Таким образом, аммиакаты хлористого цинка, содержащие больше двух молекул аммиака, являются неустойчивыми соединениями, легко отдающими аммиак и воду как при нагревании, так и при комнатной температуре.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступило
12 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Isambert, C. R., 86, 968 (1878). ² В. В. Курилов, Зап. имп. Петербургск. акад. наук, 1, № 8, 1 (1895). ³ F. Ephraïm, Ber., 45, 1322 (1912). ⁴ A. Bouzat, C. R., 136, 1396 (1903). ⁵ R. Kane, Ann. Chim. Phys., 72, 190 (1839). ⁶ A. A. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 26, 1326 (1904). ⁷ P. P. Deperain, Bull. Soc. Chim., 51 (1861). ⁸ G. Andre, C. R., 94, 965, 1524 (1882). ⁹ H. Thoms, Ber., 20, 743 (1887). ¹⁰ I. A. Allan, Lieb. Ann., 60, 107 (1846). ¹¹ E. Divers, Chem. News, 18, 13 (1868).

Н. К. БАРАМБОЙМ

КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 13 XII 1956)

Обрыв макромолекул высокополимеров при различного рода механических воздействиях является наиболее специфическим деструктивным процессом, связанным именно с большими размерами макромолекул. Образующиеся при обрыве под действием механических сил свободные макрорадикалы в отсутствие акцепторов способны претерпевать самые разнообразные типичные рекомбинационные превращения с образованием разветвлений, сшитых структур, сополимеров и т. д. При наличии активных акцепторов, например кислорода воздуха, макрорадикалы могут стабилизироваться, что дает эффект деструкции, и именно этот частный случай рассматривается в данном сообщении.

Современная практика переработки высокополимеров встречается либо с использованием обрыва, либо с необходимостью учета его при механической обработке полимеров. Но, несмотря на огромное теоретическое и прикладное значение механической деструкции, она исследовалась на немногочисленных частных случаях и преимущественно с узкоприкладными целями (1-3). Работы последнего времени (4-6) свидетельствуют о возможности расширения области использования этого явления в практике переработки полимеров и проектирования ряда оригинальных процессов. Однако отсутствие систематических исследований зависимости процесса деструкции от химической природы полимера, внешних условий и т. д. не давало возможности сделать какие-либо обобщения, хотя бы в первом приближении. Это послужило поводом к постановке нами обстоятельного исследования особенностей процесса механической деструкции широкого круга карбо- и гетероцепных полимеров в зависимости от среды, температуры и других факторов с целью выявления некоторых общих закономерностей этого процесса.

Для проведения деструкции в различных как жидкостных, так и газовых средах была применена разнообразная, в том числе и оригинальная аппаратура, позволяющая вести процесс в строго контролируемых условиях.

В настоящем сообщении излагается общая экспериментально обоснованная количественная оценка процесса механической деструкции ряда полимеров.

На рис. 1 изображены кривые изменения молекулярного веса различных полимеров в зависимости от времени деструкции в шаровой мельнице в атмосфере азота при $T = -10^\circ$. Ход кривых показывает, что с течением времени молекулярный вес продуктов деструкции стремится к определенному пределу, величина которого, вероятно, определяется соотношением энергии химических связей главной цепи и межмолекулярного взаимодействия. Вероятность обрыва цепи и предел, определяемые этим соотношением, могут быть вычислены (?), однако весьма приближенно, так как в настоящее время мы не располагаем достаточными данными для количественного учета микро- и макронеоднородностей полимеров.

Практически приемлемые значения предела деструкции могут быть почерпнуты из экспериментальных кинетических кривых $M = f(\tau)$ графической экстраполяцией на бесконечное время деструкции, как это показано на рис. 2.

Для исследованных нами полимеров значения предела механической деструкции M_∞ имеют следующий порядок: поливинилацетат 11000, ацетилцеллюлоза 10000, полиметилметакрилат 9000, полистирол 7000, поливиниловый спирт 00.

Отсюда, если пределом химической или механической деструкции может быть не только мономер, но даже и продукты его расщепления, то пределом механической деструкции является фрагмент цепи, величина которого в прочих равных условиях является функцией химической природы полимера. Этот фрагмент M_∞ не связан непосредственно с величиной механического сегмента данного полимера, так как зависит от конкретных условий — проведения процесса механического расщепления. Предел, по всей вероятности, для каждого полимера в общем случае зависит не только от его химической природы, но и является функцией и температуры, и среды, и частоты механического воздействия. Эта характерная особенность механической деструкции, отличающая ее от других видов, наблюдалась для всех исследованных до настоящего времени полимеров.

Анализируя ход кинетических кривых на рис. 1 и учитывая значение предела деструкции, нам удалось установить методом постепенных приближений, что кривые могут быть хорошо описаны уравнением

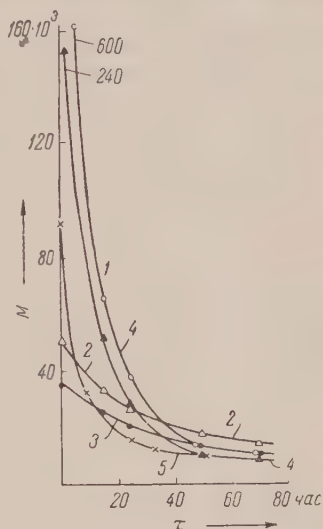


Рис. 1. Кинетические кривые механической деструкции различных полимеров: 1 — полиметилметакрилат; 2 — поливинилацетат; 3 — поливинилалкоголь; 4 — полистирол; 5 — ацетилцеллюлоза

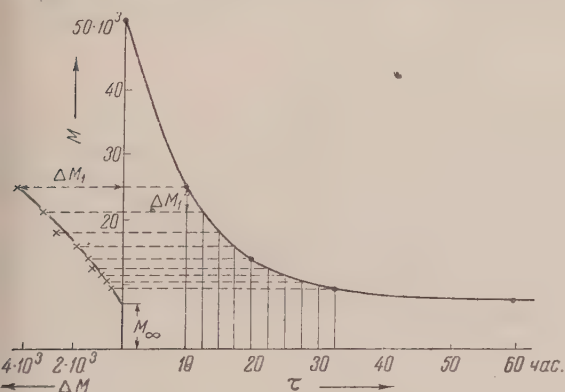


Рис. 2. Схема определения предела деструкции M_∞ из экспериментальных кинетических кривых. Полистирол $t = 10^\circ$ в воздухе

скорости цепочек и плотности упаковки этих полимеров.

Уравнение (1) может быть получено из теоретических соображений, если использовать понятие предела деструкции. Если положить, что вероят-

$$M_\tau = Ae^{-k\tau} + M_\infty, \quad (1)$$

где $A = M_0 - M_\infty$; M_τ — молекулярный вес в момент τ ; τ — время деструкции; M_0 — молекулярный вес до деструкции; k — константа скорости деструкции.

Значение константы k для исследованных полимеров оказалось равным: полиметилметакрилат 0,1200, полистирол 0,0945, поливинилацетат 0,0468, поливиниловый спирт 0,0237.

Такое соотношение констант может быть в первом приближении оправдано различием

ность обрыва цепочки, а следовательно, и скорость деструкции пропорциональны числу возможных актов обрыва между фрагментами, равными M_∞ то

$$\frac{-d \frac{M_\tau - M_\infty}{M_\infty}}{d\tau} = k \frac{M_\tau - M_\infty}{M_\infty}.$$

Разделяя переменные, после интегрирования и преобразования получим уравнение (1). Это уравнение только по внешнему виду напоминает уравнение

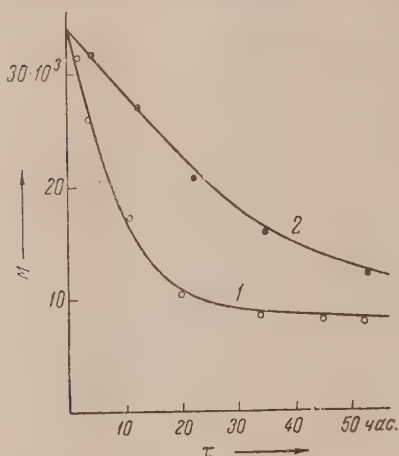


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (линии) и расчетных (точки) значений молекулярного веса при различной продолжительности деструкции: 1 — полистирол; 2 — поливинилацетат

времени деструкции находятся в весьма хорошем соответствии, как это следует из рис. 3.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
29 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Фарберов, Ю. Марголина, Журн. резин. пром., № 3, 230 (1935).
- ² П. П. Жуков, В. А. Комаров, К. И. Грибова, Н. Л. Селиванова, Синтетич. каучук, № 4 (1936).
- ³ Б. Кармин, Б. Бетц, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 129—137.
- ⁴ М. Pike, W. F. Watson, J. Polym. Sci., 9, 9, 3, 229 (1952).
- ⁵ С. М. Липатов, М. С. Шульман, Тр. Всесоюзн. конфер. по коллоидн. хим., Изд. АН СССР, 1952, стр. 272—283.
- ⁶ Д. В. Жарковский, С. М. Липатов, Изв. АН БССР, 5, 115 (1953).
- ⁸ Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Тр. 4-й конфер. по высокомолекулярн. соедин., Изд. АН СССР, 1948, стр. 138—158.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ВЕДЕНЕВ

ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА С—Н-СВЯЗЕЙ В УГЛЕВОДОРОДАХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 24 XII 1956)

Отклонения от аддитивности в теплотах образования молекул парафиновых углеводородов невелики. Это указывает на то, что сравнительно полную зависимость энергий разрыва С—Н-связей от строения молекул можно объяснить взаимодействием атомов в самой молекуле. Действительно, при переходе от метана к высшим членам ряда средние энергии связей меняются примерно на 1 ккал, тогда как энергии разрыва связей меняются примерно на 8 ккал.

Известно, что в двухатомных молекулах энергия разрыва единственной связи в точности равна средней энергии. При диссоциации двухатомных молекул образуются только атомы. Распад сложной молекулы происходит на два радикала или радикал и атом. Естественно предположить, что именно радикалы, образующиеся при распаде, ответственны за те изменения в энергиях разрыва связей, которые наблюдаются на опыте. Наиболее подробно этот вопрос разобран Н. Н. Семеновым⁽¹⁾.

Указывая, что причину сравнительно больших вариаций в энергиях разрыва связей нужно искать не в свойствах молекул RX , а в свойствах образующихся в результате диссоциации молекулы радикалов R и X , Н. Н. Семенов приходит к формуле, которая для случая разрыва С—Н-связей в молекулах углеводородов будет иметь вид

$$D(R-H) = D_H^0 - V(R), \quad (1)$$

где $V(R)$ — энергия стабилизации радикала R ; D_H^0 — некоторая постоянная величина.

Выигрыш энергии в результате стабилизации радикала обусловливается взаимодействием свободной валентности с остальными связями в радикале. Будем считать, энергетический эффект такого взаимодействия будет зависеть как от состояния самой свободной валентности (π - или σ -состояние), так и от вида связи, с которой эта свободная валентность взаимодействует. Кроме того степень этого взаимодействия должна, по-видимому, меняться с расстоянием.

Предположим, что взаимодействие свободной валентности с насыщенными связями в радикале убывает с расстоянием по экспоненциальному закону. Энергия взаимодействия свободной валентности с одной связью имеет вид

$$V_n = \alpha_j e^{-\beta n}, \quad (2)$$

где α_j и β — коэффициенты, характеризующие взаимодействие; n — номер атома углерода, у которого расположена связь вида j , с которой взаимодействует свободная валентность. Для атома углерода, несущего на себе свобод-

ную валентность, $n = 0$. Суммируя по всем связям в радикале R, получим

$$V(R) = \sum_{j,n} j \alpha_j e^{-\beta n}, \quad (3)$$

$$D(R-H) = D_H^0 - \sum_{j,n} j \alpha_j e^{-\beta n}, \quad (4)$$

где j — число связей j -го вида у n -го атома углерода. Учет расстояния по числу углеродных атомов является, разумеется, грубым приближением. Сопоставление результатов расчета по полученной формуле с опытными данными покажет степень разумности этого допущения.

Таблица 1

Энергии разрыва С—Н-связей (в ккал)

Разрываемая связь	Пиролиз йодидов	Электронный удар	Фотоброми- рование
CH ₃ —H	102	102	101
C ₂ H ₅ —H	97	98	98
n-C ₃ H ₇ —H	95	100	—
n-C ₄ H ₉ —H	94	101	—
втор.-C ₃ H ₇ —H	89	97	—
трет.-C ₄ H ₉ —H	86	89	89

Можно показать, что при вычислении $V(R)$ взаимодействие свободной валентности с одинарными С—С-связями учитывать не нужно, так как оно автоматически учтется в коэффициентах взаимодействия свободной валентности с другими связями в радикале R.

В табл. 1 приведены опытные данные по энергиям разрыва С—Н-связей в молекулах парафиновых углеводородов, полученные различными методами*. Величины $D(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—H}) = 95$ ккал и $D(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—H}) = 94$ ккал являются наиболее надежными из

всех величин $D(\text{C—H})$, полученных из данных по пиролизу йодидов⁽³⁾, тогда как величины энергии разрыва этих же связей, полученные методом электронного удара, являются, по-видимому, сильно завышенными⁽⁴⁾. Если принять, как более правильные, величины $D(\text{C—H})$ в метильных группах пропана и бутана, полученные из данных по пиролизу йодидов, то опытные значения энергий разрыва связей, приведенные в табл. 1, удовлетворительно описываются формулой (4) при значениях коэффициентов

$$\begin{aligned} D_H^0 &\simeq 161 \text{ ккал;} \\ e^{-\beta} &\simeq 0,4; \\ \alpha_j &= \alpha_{\text{CH}} \simeq 20 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

Формула для расчета энергий разрыва С—Н-связей в молекулах парафиновых углеводородов будет иметь вид

$$D(\text{C—H}) \simeq 161 - 20 \sum j (0,4)^n **. \quad (5)$$

Чтобы перейти к расчету $D(R-H)$ в ненасыщенных углеводородах, вычислим α_π , т. е. коэффициент α_j для взаимодействия свободной валентности с π -связью. Кроме того, если свободная валентность, находящаяся

* Здесь и в дальнейшем опытные значения энергий разрыва связей берутся из работ^(2,3).

** Из формулы (5) легко получить формулу В. В. Воеводского⁽⁵⁾:

$$Q_{\text{CH}} = 78 + 8,0 \sum (0,40)^{n_i},$$

справедливость которой была подтверждена на ряде примеров.

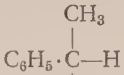
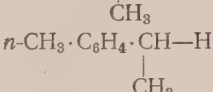
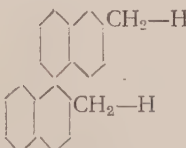
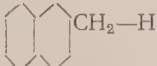
« π -состоянии», расположена в α -положении к π -связи, выделяется энергия сопряжения, равная примерно 19—20 ккал. (6,7). Примем $E_{\text{сопр}} \approx 20$ ккал. Для вычисления α_{π} воспользуемся величиной энергии отрыва атома Н из метильной группы пропилена, равной 77 ккал. Расчет дает для α_{π} величину ≈ 24 ккал. Для вычисления энергий разрыва С—Н-связей в молекулах, содержащих системы сопряженных π -связей, рассмотрим молекулу бензола. Обозначим коэффициент α_i , учитывающий взаимодействие свободной валентности с С—С-связями в бензоле, через α_B . Принимая $D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}) \approx 102$ ккал, получаем $\alpha_B \approx 11,5$ ккал.

Если представить себе молекулу бензола как систему с чередующимися одинарными и двойными связями, то коэффициент α_{π} для двойных связей в бензоле будет равен $2\alpha_B \approx 23$ ккал, т. е. очень близок к величине $\alpha_{\pi} \approx 24$ ккал, найденной для взаимодействия свободной валентности изолированной π -связью.

Это позволяет предположить, что при расчете $D(\text{C}-\text{H})$ в молекулах типа, например, бутадиена можно исходить из обычных представлений чередующихся одинарных и двойных связей.

Имея набор коэффициентов α_i для взаимодействия свободной валентности с С—Н-связями, изолированными π -связями, связями С—С типа бензольных, а также зная численные значения D_{H}^0 , $e^{-\beta}$ и $E_{\text{сопр}}$, можно по формуле (4) рассчитывать энергии разрыва С—Н-связей в молекулах углеводородов самого различного строения. Результаты такого расчета и соответствующие опытные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Разрываемая связь	$D(\text{C}-\text{H})_{\text{расч.}}$, ккал	$D(\text{C}-\text{H})_{\text{опыт.}}$, ккал	Разрываемая связь	$D(\text{C}-\text{H})_{\text{расч.}}$, ккал	$D(\text{C}-\text{H})_{\text{опыт.}}$, ккал
H_3-H	101	101—102		69,4	~ 71
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	97	96—98		73,3	74
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	95,4	~ 95		75,7	76
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	94,7	~ 94		76,6	76
тор.- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	93	89—93	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	102	102
рет.- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	89	86—89	$\text{CH}_2:\text{CH}-\text{H}$	101	96—122
никло.- $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{H}$	90	~ 92			
$\text{H}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	77	77			
$\text{H}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	75,4	~ 76			
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	77,4	77,5			
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	76,7	~ 75			
$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	77,2	~ 77			
$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2-\text{H}$	77,3	~ 76			
CH_3					
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{H}$	73,4	~ 74			

При помощи формулы (4) можно рассчитывать энергии разрыва С—Н-связей в молекулах различных Х-замещенных углеводородов, где Х может быть атомом галоида или каким-нибудь другим заместителем. Для этого необходимо хотя бы из одной опытной величины вычислить α_X , т. е. коэффициент α_i для взаимодействия свободной валентности с связью С—Х.

Предложенный метод расчета энергий разрыва С—Н-связей является, разумеется, очень приближенным, но он позволяет сравнительно быстро и просто оценивать прочности С—Н-связей в молекулах углеводородов самого различного строения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954. ² Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956. ³ M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950). ⁴ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954. ⁵ В. В. Воеводский, ДАН, 79, 455 (1951). ⁶ J. L. Franklin, F. H. Field, J. Am. Chem. Soc., 75, 2819 (1953). ⁷ Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 2, 153.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ГОРШКОВ и Г. М. ПАНЧЕНКОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИОННОГО ОБМЕНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 22 XI 1956)

Существующие взгляды на механизм ионного обмена не дают достаточного представления о влиянии изменения условий проведения реакции, например, температуры, растворителя, на ионообменное равновесие.

На основании полученных нами при исследовании равновесия ионного обмена результатов, а также ряда известных из литературы явлений (наличия ассоциации ионов в растворах электролитов, зависимости емкости лабокислых смол от pH среды, некоторого понижения емкости сульфосмол в спирте, возможности ионного обмена между двумя смолами и др.) можно предложить следующую схему катионнообменного процесса.

Смола представляет собой высокомолекулярную поликислоту. При погружении в полярный растворитель, например, в воду, в результате взаимодействия с молекулами растворителя она ионизируется. Но так как анионы смолы связаны между собой, то они не могут распределяться по всему объему раствора. Из-за действия электростатических сил не могут распространяться по всему объему раствора и катионы. В результате около поверхности смолы образуется «ионное облако» с довольно высокой концентрацией катионов. Но в растворах сильных электролитов при концентрациях выше 0,05 N, как было показано Семенченко (1), а затем Бьеррумом (2), может происходить ассоциация ионов — сближение ионов противоположного знака под действием электростатических сил. Такая ассоциация должна иметь место для катионов и анионов смолы. На внешней поверхности смолы может образоваться диффузный ионный слой с достаточно глубоким проникновением анионов в растворитель, но внутри сетки смолы толщина диффузного слоя из-за отталкивания противоположащих катионов значительно меньше, чем толщина внешнего диффузионного слоя, и тем меньше, чем ближе расположены диссоциирующие группы. Поэтому в первом приближении равновесие в общем случае может быть записано в виде двухстадийного процесса:



где A^+ — катион смолы; B^-R — анионная группа; } ABR — смола, A^+B^-R — ассоциация катиона и анионной группы.

Если смола находится в очень сильно измельченном состоянии или представляет собою малополимеризованный продукт (так называемые растворимые смолы), то концентрация ионов у ее поверхности будет не столь велика, и равновесие в значительной степени сдвигается вправо. В этом случае у поверхности частичек получается «ионное облако». Об этом свидетельствует происходящий со значительной скоростью обмен катионами между растворимыми и нерастворимыми смолами (3).

Для обычных смол, не образующих золя, главную роль играет равновесие



Им определяется полная обменная емкость смолы, т. е. количество ионов способных обмениваться при данных условиях. В зависимости от природы обменных групп и от условий, в которых находится смола, равновесие сдвинуто в ту или иную стороны. Так, в воде для слабокислых групп — OH — COOH, оно сдвинуто влево и сильно зависит от pH раствора. Для сульфогрупп оно сдвинуто вправо.

В спиртовых растворах из-за меньшей полярности молекул спирта даже для сульфосмол, равновесие несколько сдвинуто влево, и емкость смолы в безводном спирте должна быть несколько ниже, чем в воде.

Пониженные значения емкости были действительно получены нами в некоторых опытах по исследованию равновесия обмена NaCl на сульфосмолах

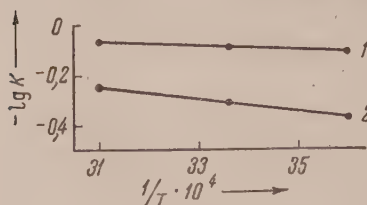


Рис. 1. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для обмена на H-форме эспатита: 1 — NaCl; 2 — KCl

в 100% СН₃ОН. При этом оказалось, что чем больше влаги в смоле, тем ближе емкость к значению ее для воды. По-видимому, уже небольшие следы влаги в фазе смолы сдвигают равновесие (2) вправо. Как только воды будет достаточно, чтобы все ионы H⁺ были гидратированы, емкость смолы в спирте будет равна емкости в воде.

При добавлении в раствор других катионов часть из них замещает катионы смолы и через некоторое время устанавливается равновесие. Для простоты рассмотрим обмен одновалентных ионов.

Для реакции $Me^+ + H^+SO_3^-R \rightleftharpoons H^+ + Me^+SO_3^-R$ можно считать, что изменение свободной энергии в стандартных условиях $-\Delta F = RT \ln K$ состоит из двух слагаемых: электростатической составляющей $\Delta F_{эл}$ равной изменению свободной энергии при замещении иона водорода на ионной паре $H^+SO_3^-R$ на ион металла, и $\Delta F_{неэл}$, учитывающей эффекты, связанные со взаимодействием молекул растворителя с ионами, участвующими в реакции. Первое слагаемое равно работе, совершаемой при замещении иона H⁺ на ион Me⁺; работа эта равна разнице в энергиях электростатического взаимодействия катионов H⁺ и Me⁺ с анионом смолы.

Так как энергия взаимодействия иона H⁺ с одновалентным ионом SO_3^-R $E_{H^+} = e^2/2Da_{H^+}$, где D — диэлектрическая постоянная; e — заряд иона H⁺; a_{H^+} — расстояние между ионами H⁺ и SO_3^-RR , и аналогично $E_{Me^+} = e^2/2Da_{Me^+}$, то $\Delta F_{эл} = \frac{Ne^2}{2D} \left(\frac{1}{a_{H^+}} - \frac{1}{a_{Me^+}} \right)$, где N — число Авогадро.

Следовательно,

$$-\lg K = \frac{\Delta F_{неэл}}{2,3RT} + \frac{Ne^2}{4,6DRT} \left(\frac{1}{a_{H^+}} - \frac{1}{a_{Me^+}} \right).$$

Эта формула позволяет объяснить ряд закономерностей, обнаруженных при изучении равновесия ионного обмена. Так, для одного и того же растворителя, например для воды, для обмена ионов щелочных металлов на водород должна получиться линейная зависимость $\lg K$ от $1/a_{Me^+}$. Мы брали для a_{Me^+} значения параметра a^0 , рассчитанные из коэффициентов активности по формуле Дебая — Хюккеля $\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{M}/1 + Ba^0 \sqrt{M}$ (4), и, действительно, для ряда изученных нами сульфосмол получили линейную зависимость. Это совпадает и с литературными данными (4, 5).

Разная величина констант обмена одного и того же металла на разных смолах связана с различием $\Delta E_{неэл}$, что обусловлено различным строением углеводородного скелета смол.

Для одной и той же пары обменивающихся ионов в данном растворителе

должна получаться линейная зависимость — $\lg K$ от $1/T$. Такая зависимость действительно была нами получена для обмена ионов Na^+ и K^+ на Н-форме нескольких сульфосмол (рис. 1).

Далее, для постоянных $\Delta F_{\text{неэл}}$ и $(1/a_{\text{H}^+} - 1/a_{\text{Me}^+})$ должна получиться линейная зависимость — $\lg K$ от $1/D$.

Такие допущения можно сделать для водно-спиртовых растворов с невысокой концентрацией спирта, так как в таких средах ионы преимущественно гидратированы (о чем можно судить, например, по измерениям подвижности ионов в водно-спиртовых растворах ⁽⁶⁾). Добавление спирта сказывается здесь в первом приближении только на изменении диэлектрической постоянной.

При исследовании равновесия обмена ионов щелочных элементов на сульфосмолах в водно-спиртовых растворах с концентрацией спирта до 60% мы получили линейную зависимость — $\lg K$ от $1/D$ (рис. 2).

Интересно, что различие в строении углеводородного скелета смолы не влияет на характер изменения константы равновесия с составом растворителя. Об этом свидетельствуют одинаковые величины отношений констант обмена $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ в водно-спиртовых растворах к константам обмена $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ в воде для трех различных сульфосмол (рис. 3).

Кстати, в ряде исследований влияния добавок спирта на константу диссоциации кислот ^(7, 8), константу нестойкости комплексов ⁽⁹⁾ и нормальные электродные потенциалы ^(10, 11) также была обнаружена простая линейная зависимость $\lg K$ или нормальных потенциалов от $1/D$ растворителя при не очень высоких концентрациях спирта. Это также говорит о возможности применения простой электростатической модели к реакциям в таких растворах.

При увеличении концентрации спирта выше 60% линейная зависимость — $\lg K$ от $1/D$ нарушается и кривая проходит через минимум (см. рис. 2). Не получается линейной зависимости и при обмене ионов щелочных металлов на водород в водно-ацетонных растворах (рис. 4). Однако такая зависимость в водно-ацетонных растворах получается

и обмене ионов щелочных металлов друг на друга.

Для объяснения необходимо учесть поведение кислот в этих растворах. Дело в том, что, наряду с сольватацией и взаимодействием сольватированных ионов, что свойственно растворам всех электролитов, здесь имеет место еще и специфическое химическое взаимодействие иона водорода — протона с первой молекулой растворителя с образованием иона лиония (в случае воды гидроксония H_3O^+), который в дальнейшем сольватируется как обычные одновалентные ионы за счет ориентации дипольных молекул растворителя ⁽¹²⁾. Такое специфическое взаимодействие с первой молекулой растворителя либо отсутствует, либо проявляется очень слабо для всех щелочных ионов.

В водно-спиртовых растворах кислот ионы водорода преимущественно гидратированы ⁽¹³⁾. Взаимодействие протона с молекулами спирта начинае

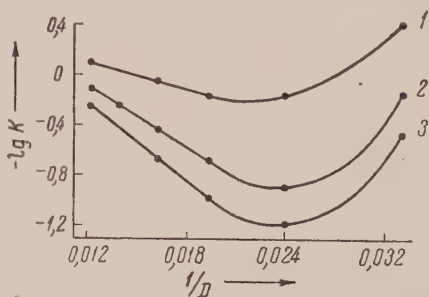


Рис. 2. Зависимость — $\lg K$ от $1/D$ для обмена на Н-форме эспатита в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$: 1 — LiCl ; 2 — NaCl , 3 — KCl

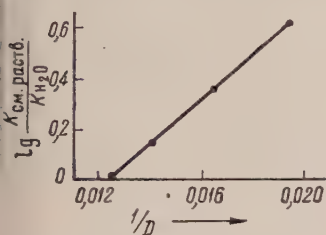


Рис. 3. Зависимость $\frac{K_{\text{см. раств.}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ от $1/D$ для обмена Na^+ на Н-форме эспатита, СБС и СДВ-3 в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$

сказываться лишь при высоких концентрациях спирта. В выведенной ранее формуле это проявится в изменении $\Delta F_{\text{неэл.}}$

Ацетон является растворителем, отличным от спиртов и воды вследствие того, что дипольный момент его молекул (2,95 дебая) велик по сравнению с дипольными моментами воды (1,84 дебая) и спиртов (1,69 дебая для метилового спирта, 1,70 дебая для этилового⁽¹⁴⁾). Из-за этого взаимодействие протона с молекулами, ацетона начинает сказываться при более низких концентрациях, чем с метиловым спиртом.

Н. А. Измайлов при исследовании поведения ряда кислот в ацетоновых водных растворах показал^(7,15), что $\lg K_{\text{дисс}}$ отдельных кислот не изменяется линейно с $1/D$ (как для водно-спиртовых растворов), но логарифм отношения констант двух кислот меняется линейно. Это указывает на специфический характер взаимодействия протона с молекулами растворителя.

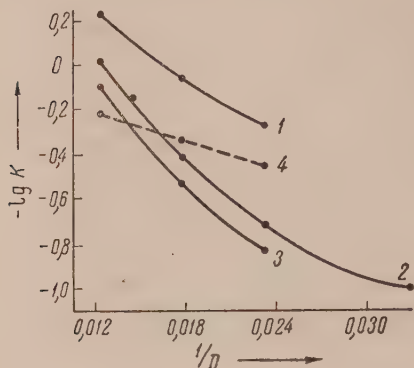


Рис. 4. Зависимость $-\lg K$ от $1/D$ для обмена на CBS в водно-ацетонных растворах: 1 — $\text{Li}^+ - \text{H}^+$; 2 — $\text{Na}^+ - \text{H}^+$; 3 — $\text{K}^+ - \text{H}^+$; 4 — $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$

Сходная картина получается для ионного обмена в водно-ацетонных растворах: $\lg K$ для обмена щелочного металла на водород не зависит линейно от $1/D$, но логарифм константы обмена двух щелочных металлов друг на друга, полученной делением констант обмена ионов этих металлов на водород, линейно зависит от $1/D$ (см. рис. 4).

Значит, в реакциях ионного обмена в ацетоно-водных растворах без участия иона водорода влияние ацетона сказывается только на изменении

диэлектрической постоянной растворителя, и получается линейная зависимость $\lg K$ от $1/D$; в реакциях с участием иона водорода сказывается также взаимодействие протона с молекулами смешанного растворителя, и линейной зависимости $\lg K$ от $1/D$ не получается.

В заключение авторы выражают благодарность М. В. Куклановой и В. И. Словецкому, принимавшим участие в выполнении экспериментальной части настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Sementschenko, Zs. phys. Chem., **112**, 128 (1924); ЖРФХО, **56**, 541 (1925).
- ² N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., **7**, 9, 3 (1926).
- ³ T. R. Kressman, J. A. Kitchenner, Disc., Farad. Soc., **№ 7**, 90 (1949).
- ⁴ T. R. Kressman, J. A. Kitchenner, J. Chem. Soc., **1949**, 1190.
- ⁵ Бойд, Шуберт, Адамсон, Сборн. Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, 1949, стр. 257.
- ⁶ T. R. Kressman, J. A. Kitchenner, J. Chem. Soc., **1949**, 1211.
- ⁷ Н. А. Измайлов, ЖФХ, **24**, № 3, 321 (1950).
- ⁸ С. Глессон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951, стр. 434.
- ⁹ Я. И. Турьян, ДАН, **102**, № 2, 295 (1955).
- ¹⁰ А. Е. Бродский, Зс. phys. Chem., **121**, 1 (1926); ЖРФХО, **61**, 535 (1930).
- ¹¹ А. П. Маркман, Я. И. Турьян, ЖОХ, **22**, 1715 (1952).
- ¹² К. П. Мищенко, ЖФХ, **26**, № 12, 1736 (1952).
- ¹³ К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, ЖФХ, **30**, № 2, 468 (1956).
- ¹⁴ Н. А. Измайлов, ЖФХ, **23**, 647 (1949);
- ¹⁵ Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара, Сборн. работ. по физич. химии. Изд. АН СССР, 1947, стр. 310.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. ЕГОРОВ, Т. С. ЕГОРОВА, В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА СИЛИКАГЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 XII 1956)

Как известно, адсорбция паров воды на силикагелях обладает некоторыми специфическими особенностями. Так, в работах (¹⁻⁴) подробно изучена необратимая адсорбция паров воды, связанная с дополнительной гидратацией поверхности силикагеля в адсорбционном процессе. В (^{2, 5}) было установлено, что по мере дегидратации поверхности силикагелей и пористых стекол изотерма адсорбции паров воды переходит из выпуклой в вогнутую, соответствующую гидрофобной поверхности. Определения удельной поверхности силикагелей из изотерм адсорбции паров воды приводят обычно к величинам, значительно меньшим, чем вычисленные из изотерм адсорбции паров азота. Причина этого, по-видимому, лежит в тех допущениях, которые делаются при оценке «емкости мономолекулярного слоя» a_m , а также в выборе величины посадочной площадки молекулы воды в мономолекулярном слое ω_0 (10,6 Å² (⁷), 14,8 Å² (⁸)). Согласно данным (⁹), значения ω_0 воды меняются для разных силикагелей от 11,2 до 29,1 Å². Однако во всех этих работах авторы не проводили анализа химического состава поверхности тех силикагелей и пористых стекол, на которых производились измерения. В связи с этим представлялось интересным провести систематические исследования адсорбции паров воды на силикагелях в зависимости от степени гидратации их поверхности.

В настоящей работе использовались те же образцы силикагелей, что и в (^{1, 10}), т. е. силикагель К-2, полученный гидролизом SiCl₄, и тщательно очищенные образцы химических силикагелей СК-1 и КСК-2. Кроме того, были проведены измерения на образцах силикагеля К-2, прокаленных на воздухе в течение 1 час. при температурах 500; 700 и 900°. Исходные образцы, как и в (^{1, 12}), обрабатывались при 300°. Удельные поверхности всех исследованных образцов определялись по методу БЭТ из изотерм адсорбции паров азота. Содержание структурной воды в этих образцах было определено ранее (⁶). Полученные данные приведены в табл. 1. Измерение адсорбции проводилось на адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами. Перед измерениями образцы откачивались при температуре 250°.

Адсорбционные характеристики примененных силикагелей

Образец силикагеля	Т-ра прока- ливания, °С	Удельн. по- верхн. м ² /г	Преимущест- венный диа- метр пор, Å	Структурн. вода, μм/м ²	Необратим. сорб- ция воды после откачки, μм/м ²	
					при 20°	при 250°
КСК-1	300	275	65	4,78	0,38	0,0
КСК-2	300	400	60	4,12	0,32	0,0
К-2	300	695	44	3,20	0,29	0,0
К-2	500	620	—	1,74	1,93	1,19
К-2	700	550	—	0,98	1,60	1,00
К-2	900	178	—	0,87	2,61	1,93

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров воды на исходных силикагелях и вычисленные из десорбционных ветвей кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам с учетом толщины адсорбированной пленки. Аналогичных измерений для прокаленных образцов мы не проводили, поскольку при прокаливании силикагеля меняется лишь объем пор, диаметр же их остается практически неизменным⁽¹¹⁾. На рис. 2 А изображены начальные участки первичной адсорбции паров воды на всех образцах силикагелей, рассчитанные на 1 м² поверхности. Как следует из рис. 2 А, изотермы для трех исходных образцов

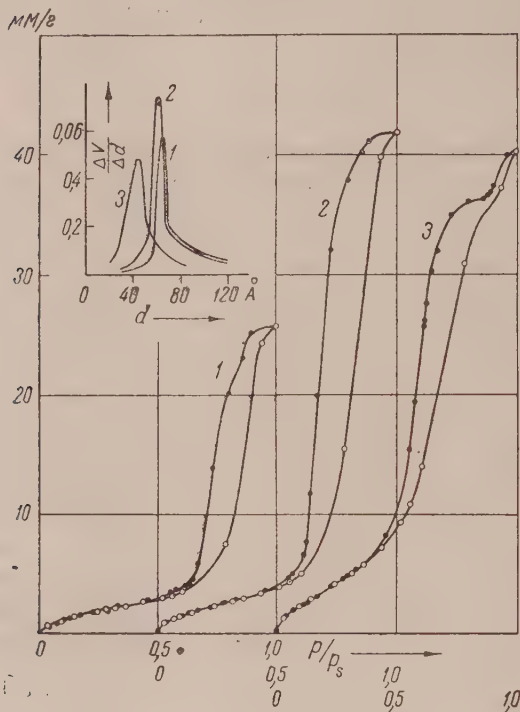


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды при 15° на силикагелях КСК-1 (1), КСК-2 (2); К-2 (3) и вычисленные отсюда кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров. Черные точки — десорбция

можно видеть, что по мере дегидратации поверхности они меняют свою форму и становятся вогнутыми, а также, что адсорбционная способность силикагеля при этом убывает.

После выдерживания образцов при $p/p_s=1$ в течение 48 час. были измерены изотермы десорбции, приведенные для исходных образцов на рис. 2 Б и для термически дегидратированных образцов на рис. 2 В. Во всех случаях нами наблюдалась необратимая сорбция воды*. Полученные после длительной откачки исходных образцов силикагелей при 20° величины необратимой сорбции очень малы, как это следует из табл. . После следующие измерения адсорбции на таких поверхностях дают вполне воспроизводимые результаты, совпадающие с десорбционной кривой в соответствии с данными^(4, 5). Однако, если откачивать исходные образцы при температуре 250°, необратимая адсорбция отсутствует и последующие измерения адсорбции совпадают с соответствующими изо-

* Для удобства сравнения изотермы десорбции приведены к нулю, т. е. из всех ординат вычтены величины необратимой сорбции воды.

омами, приведенными на рис. 2 А. Таким образом, для исходных образцов полученных нами данные показывают, что степень гидратации поверхности оказывается различной как при одинаковой термической обработке образцов⁽⁶⁾, так и после выдерживания их в насыщенных парах воды. Какое содержание структурной воды в исходных силикагелях примерно соответствует максимально возможному для каждого из образцов^(6, 17).

Необратимая адсорбция воды для термически дегидратированных образцов силикагеля К-2 велика и остается значительной также после откачки при 250°. Согласно данным, приведенным в табл. 1, степень гидратации поверхности при этом увеличивается по сравнению с первоначальной, но остается все же ниже степени гидратации исходного образца, обработанного

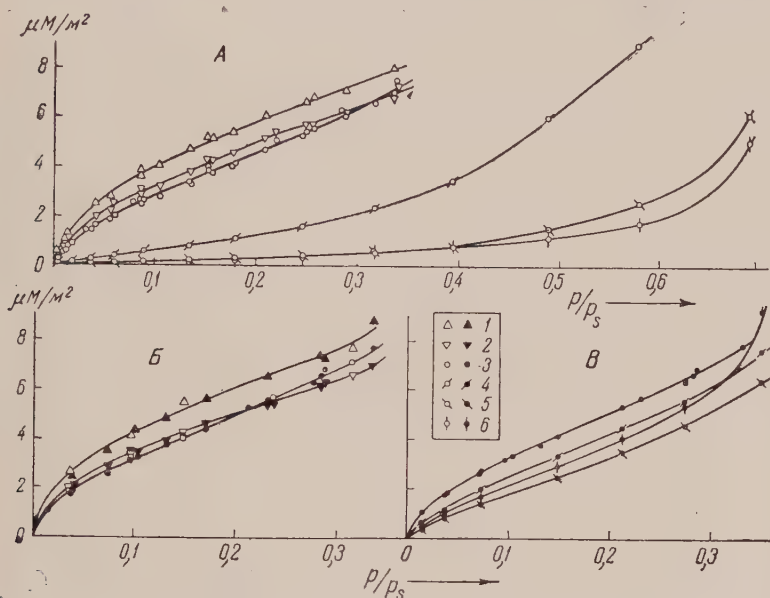


Рис. 2. Начальные участки изотерм первичной адсорбции (А) и десорбции (Б, В) на силикагелях КСК-1 (1), КСК-2 (2) и К-2 (3), прокаленных при 300°, и силикагеле К-2, прокаленном при 500° (4), 700° (5) и 900° (6). Черные точки — десорбция

при 300°. Отсюда следует, что даже при $p/p_s = 1$, поверхность силикагеля полностью не гидратируется и свойства ее не восстанавливаются, в отличие от выводов⁽⁶⁾. Это подтверждается также данными, приведенными в^(6, 16). Весьма медленный процесс гидратации поверхности в области малых относительных давлений, по-видимому объясняется тем, что вплоть до мономолекулярного слоя адсорбированные молекулы воды располагаются довольно рыхло и на значительной части поверхности, способной к гидратации, адсорбция практически не идет.

Рассмотрение приведенных на рис. 2 изотерм показывает, что при одних и тех же значениях p/p_s для всех исследованных силикагелей, величины адсорбции рассчитанные на единицу поверхности, не одинаковы. Более дегидратированной поверхности соответствуют большие величины адсорбции наоборот. Таким образом при адсорбции паров воды на различных силикагелях нельзя ожидать совпадения так называемых «абсолютных» изотерм⁽¹²⁾, как это имеет место, например, в случае неполярных молекул азота⁽¹⁰⁾. Это обстоятельство не может быть объяснено возмущающим влиянием пор⁽¹³⁾. В работе⁽¹⁴⁾ было показано, что при адсорбции азота заметное влияние пор, приводящее к искажению начальной части изотермы, наступает лишь при переходе к наиболее тонкопористым силикагелям.

Примененные в настоящей работе силикагели представляли собой однороднокрупнопористые образцы (¹⁵), для которых изотермы адсорбции паров азота, отнесенные к единице поверхности, совпадают (¹⁰). При адсорбции воды — вещества с меньшими размерами молекул — влияние пористой структуры адсорбента, будет, по-видимому еще меньше, чем в случае азота. Поэтому неодинаковая адсорбционная способность единицы поверхности всех исследованных силикагелей обусловлена не структурными факторами, а различием в химической природе их поверхности.

Поскольку величины адсорбции, отнесенные к единице поверхности при каждом значении p/p_s по мере дегидратации поверхности образцов убывают, доля поверхности, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу $\omega = 1/aN$ (где a — величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности, и N — число Авогадро), при этом возрастает, что указывает на более рыхлое расположение молекул воды на поверхности дегидратированных образцов. Для оценки площадки ω_0 , занимаемой молекулой в мономолекулярном слое, необходимо знать величину «емкости мономолекулярного слоя» a_m . В случае десорбционных ветвей изотерм определение a_m по точке B , дает для исходных образцов силикагелей К-2, КСК-2 и КСК-1 величины ω_0 , соответственно равные 55, 50 и 39 Å², убывающие с ростом содержания структурной воды на поверхности. Определение a_m по уравнению БЭТ (⁹, ¹¹) приводит к величинам, лежащим значительно выше, чем определенные по точке B . Несмотря на то, что на изотерме, представленной в координатах БЭТ, приблизительно, можно выделить линейный участок, это уравнение вряд ли применимо для случая адсорбции воды на силикагеле ввиду неоднородности поверхности последнего (⁶). Во всяком случае, оценка площадки, приходящейся на одну молекулу воды, даже для наиболее гидратированного образца КСК-1 показывает, что последняя в интервале p/p_s от 0,1 до 0,3 меняется от 39 до 22,5 Å², оставаясь намного выше значений для ω_0 , принимаемых в литературе (10,6 и 14,8 Å²). Соответствующие им величины a_m лежат уже в области полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

Следует отметить, что ряд высказанных в литературе предположений о механизме адсорбции паров воды на силикагеле и гидратации его поверхности (², ⁴, ⁵, ¹⁷⁻²⁰), основанных как на адсорбционных данных, так и на исследовании инфракрасных спектров поверхностного слоя, находятся в противоречии друг с другом (²⁰). Для выяснения этих вопросов необходимо дальнейшее изучение адсорбции параллельно спектроскопическим исследованиям.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Ильину за поддержку этой работы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. S. Rao, J. Phys. Chem., **45**, 513 (1941). ² С. П. Жданов, ДАН, **61**, 853 (1948). ³ D. Парее, C. R., **234**, 952 (1952). ⁴ Н. Н. Август, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ЖФХ, **26**, 977 (1952). ⁵ С. П. Жданов, ДАН, **100**, 1115 (1955). ⁶ М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, ДАН, **108**, 103 (1956). ⁷ Н. К. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **66**, 569 (1944). ⁸ А. В. Киселев, Н. Н. Микос, ЖФХ, **21**, 1223 (1947). ⁹ K. S. W. Sing, J. D. Madeley, J. Appl. Chem., **4**, 365 (1954). ¹⁰ К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова, Е. А. Сысоев, ЖФХ, **31**, в. 7 (1957). ¹¹ J. Bastick, Bull. Soc. Chim. France, 437 (1953). ¹² Н. П. Август, О. М. Джигит и др., ДАН, **77**, 77 (1951). ¹³ А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ЖФХ, **29**, 904 (1955). ¹⁴ О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, ЖФХ, **28**, 1804 (1954). ¹⁵ А. В. Киселев, ЖФХ, **23**, 452 (1949). ¹⁶ А. В. Киселев, К. Г. Красильников, В. Н. Соболева, ДАН, **94**, 85 (1954). ¹⁷ Н. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950). ¹⁸ А. В. Киселев, Колл. журн., **2**, 17 (1936). ¹⁹ W. A. Weyl, Res., **5**, 230 (1950). ²⁰ В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Карякин, ЖФХ, **30**, 117 (1956).

В. А. ПОЗДЫШЕВ, Ю. А. ПЕНТИН и В. М. ТАТЕВСКИЙ

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1956)

Потенциальный барьер для взаимного превращения поворотных изомеров (транс и повернутого) молекул типа 1,2-дихлорэтана, $CXY_2 - CXY_2$, может быть представлен в виде (1)

$$-V|\varphi| = 1/6 [V_0 + 2V_1 + 2V_2 - (2V_0 - 2V_1 + 2V_2) \cos \varphi - (-2V_0 + 2V_1 + 2V_2) \cos 2\varphi - (V_0 + 2V_1 - 2V_2) \cos 3\varphi]. \quad (1)$$

На рис. 1 приведен вид этой функции (кривая 1) для превращения в газовой фазе. Для полного определения потенциальной функции требуется знать три параметра V_0 , V_1 , V_2 . Знание этих параметров необходимо не только для общего представления о природе явления заторможенного внутреннего вращения и поворотной изомерии молекул, но и для статистического расчета их термодинамических функций.

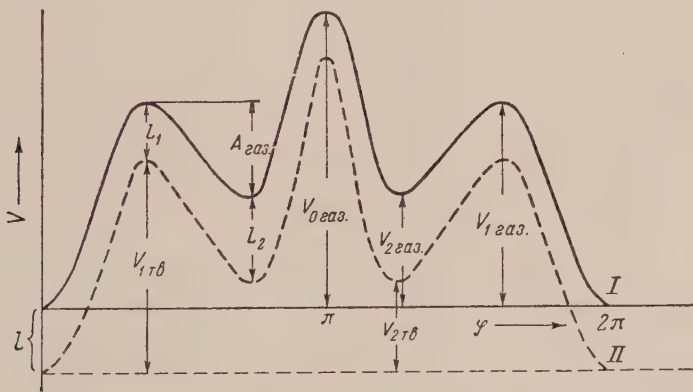
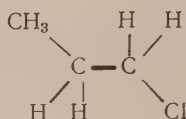


Рис. 1. Вид потенциальной функции для молекул типа 1,2-дихлорэтана

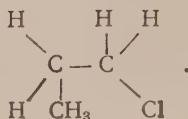
Прямых методов определения постоянных V_0 , V_1 тормозящего потенциала не существует. Вообще же для молекул типа 1,2-дихлорэтана определялось лишь некоторое эффективное значение тормозящего потенциала из сравнения, например, значения энтропии, найденного по третьему закону термодинамики, и значения, рассчитанного в предположении свободного внутреннего вращения или же при упрощенных предположениях о форме барьера ($V_2 = 0$, $V_1 = V_0$). Из трех указанных выше параметров один (V_2 — разность энергий поворотных изомеров) можно точно определить экспериментально по температурной зависимости относительных интенсивностей полос (линий) инфракрасного спектра (спектра комбинационного рассеяния), пользуясь известным выражением для константы равновесия смеси поворотных изомеров.

Попытаемся показать, что в некоторых случаях возможно независимо экспериментально определить второй параметр V_1 в выражении потенциальной функции, изучая кинетику изомеризации поворотных изомеров. Раньше мы обнаружили упрощение инфракрасного спектра хлористого пропила в кристаллическом состоянии по сравнению со спектром жидкости ⁽²⁾. Установлено, что молекула хлористого пропила находится в двух спектроскопически различных поворотно-изомерных формах:

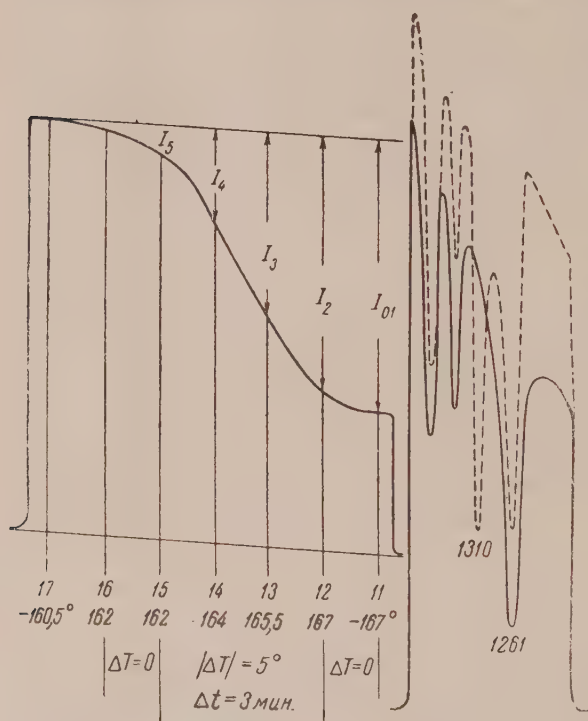
C_s — транс-конфигурация



и C_1 — гош-конфигурация



В твердой фазе при некоторой температуре наблюдается переход от равновесия, имевшегося в быстро замороженном паре (оба изомера), к равновесию кристаллического состояния, когда остается практически лишь транс-изомер этого вещества ⁽²⁾. В настоящей работе нам удалось проследить исчезновение ряда частот в спектре кристаллического хлористого пропила во времени в определенном температурном интервале.



На рис. 2 представлена запись во времени падения интенсивности полосы с частотой 1310 см^{-1} , которую мы относим к внешним деформационным колебаниям CH_2 -группы повернутого изомера хлористого пропила. Процесс исчезновения ряда полос может, очевидно, рассматриваться как результат протекания реакции поворотной изомеризации

$N_{\text{поверн}} \rightarrow N_{\text{транс}}$. Эта реакция описывается кинетическим уравнением мономолекулярной реакции, которое в нашем случае имеет вид

Рис. 2. Кривая падения интенсивности полосы 1310 см^{-1} хлористого пропила во времени и с температурой

где N_0 — число молей повернутого изомера для t_0 ; N_1 — число молей повернутого изомера, оставшееся ко времени t ; K — константа скорости реакции.

$$N_1 = N_{01} e^{-K(t-t_0)} \quad (2)$$

где N_0 — число молей повернутого изомера для t_0 ; N_1 — число молей повернутого изомера, оставшееся ко времени t ; K — константа скорости реакции.

Для определения константы скорости реакции необходимо знать отношение N_1/N_{01} , которое можно легко найти. Действительно, $I_{01} = i_{01} N_{01}$, $i_{01} = i_{01} N_1$, где i_{01} — молярная интенсивность повернутого изомера, откуда $N_1/N_{01} = I_1/I_{01}$. Отношение же I_1/I_{01} получается из опыта (рис. 2).
 Определив таким образом константы скорости реакции для различных температур того температурного интервала, в котором эта реакция идет (рис. 2), мы, пользуясь уравнением Аррениуса — Вант-Гоффа $\ln K = -H - \frac{A_{\text{ТВ}}}{kT}$ рассчитали энергию активации $A_{\text{ТВ}}$ для рассматриваемого изомерного превращения в твердой фазе и получили значение 4800 ± 500 ккал/моль, которое, по крайней мере по порядку величины, является вполне разумным. Можно показать, что искомое значение $V_{1\text{газ}}$ с большой степенью точности может быть найдено в виде

$$V_{1\text{газ}} = V_{2\text{газ}} + A_{\text{ТВ}},$$

где $A_{\text{ТВ}}$ — энергия активации реакции превращения изомеров в твердой фазе. В самом деле, на рис. 1, II пунктиром представлена потенциальная энергетическая кривая внутреннего вращения молекул относительно средней С — С-связи в твердой фазе. Как видно из кривых I и II (рис. 1), имеется следующая зависимость между величинами, относящимися к газовой и твердой фазе:

$$V_{1\text{газ}} = V_{2\text{газ}} + A_{\text{газ}}, \quad V_{1\text{ТВ}} = V_{2\text{ТВ}} + A_{\text{ТВ}}, \\ V_{1\text{газ}} = V_{1\text{ТВ}} + L_1 - L, \quad V_{2\text{газ}} = V_{2\text{ТВ}} + L_2 - L,$$

где L_1, L_2, L — внутренние энергии испарения при $T = 0$ чистых, соответственно, затененной, повернутой и транс-форм.

Из этих соотношений получаем

$$A_{\text{газ}} = V_{1\text{ТВ}} - V_{2\text{ТВ}} + L_1 - L_2, \\ V_{1\text{газ}} = V_{2\text{газ}} + V_{1\text{ТВ}} - V_{2\text{ТВ}} + L_1 - L_2.$$

Поскольку каждая из величин L_1 и L_2 того же порядка, что и $V_{1\text{ТВ}} - V_{2\text{ТВ}}$ (несколько ккал/моль), то

$$L_1 - L_2 \ll V_{1\text{ТВ}} - V_{2\text{ТВ}},$$

поэтому

$$V_{1\text{газ}} \approx V_{2\text{газ}} + V_{1\text{ТВ}} - V_{2\text{ТВ}}.$$

Таким образом, значение $V_{1\text{газ}}$ может быть довольно точно измерено при изучении процесса изомеризации в твердой фазе. Знание величин V_1 и V_2 дает, по-видимому, возможность определить также и третий параметр потенциальной кривой V_0 , если получить из сравнения экспериментального значения энтропии и значения, рассчитанного статистически в предположении свободного внутреннего вращения, величину эффективного барьера. Таким образом, метод исследования кинетики реакции поворотной, изомеризации, впервые изложенный здесь, открывает новые интересные перспективы изучения явлений заторможенного внутреннего вращения поворотной изомерии.

Поступило
1 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, ДАН, **49**, 111 (1945). ² Ю. А. Пентин, М. Татевский, ДАН, **108**, 290 (1956).

А. Ф. ПОСТОВСКАЯ, М. А. САЛИМОВ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ СУЛЬФИДНОСТИ СЕРНЫХ СТРУКТУР В ВУЛКАНИЗАТАХ ПРИ СВЕТОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 XI 1956)

В работе (1) нами было показано, что серные вулканизаты натрий-бутадиенового каучука — полисульфидный * и тиурамный **, отличающиеся между собой характером поперечных связей, обладают различной светостойкостью. Более светостойким является полисульфидный вулканизат. Действие на него у.-ф. света сопровождается распадом серных связей и образованием свободной серы, которая, в противоположность элементарной сере, не участвует в процессах фотовулканизации, т. е. является «неактивной». Какова природа этой неактивной серы и как меняется степень сульфидности серных структур в упомянутых выше вулканизатах при световом воздействии, не было установлено. Поэтому нельзя было однозначно ответить на весьма важный вопрос — почему полисульфидный вулканизат обладает большей светостойкостью, чем тиурамный. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Исследование типа серных связей в вулканизатах имеет существенное значение, однако в литературе не имеется надежных методов для их определения. Выяснение характера связей в вулканизатах химическими методами встречает большие затруднения вследствие невозможности разделения серных структур различной степени сульфидности, а также идентичных серных структур, различным образом связанных с полимером.

Так, например, с помощью сульфита натрия (2) и йодистого метила (3) можно определить лишь относительное содержание серы в форме полисульфидов. Однако необходимо отметить, что на результаты анализа с помощью Na_2SO_3 сложным образом влияет степень сульфидности и природа радикалов R_1 и R_2 в группировке типа $R_1 - S_n - R_2$. В связи с тем, что характер этого влияния не установлен, результаты соответствующего анализа нельзя точно интерпретировать, что может иногда привести к ошибочным заключениям. Возможно, что по этой причине указанным методом не удалось обнаружить полисульфидные структуры в тиурамном вулканизате (4).

Равным образом, метод обменных реакций с применением радиоактивной серы (5) и термомеханический метод (6), основанный на изучении релаксации напряжения вулканизата при различных температурах, также не позволяют с достоверностью определять степень сульфидности серных структур в вулканизатах. Спектральные методы специально для решения данной задачи не применялись. Работа (7) касается исследования инфракрас-

* Состав полисульфидного вулканизата: каучук 100 в. ч., стеариновая кислота 2 в. ч., окись цинка 5 в. ч., сера 6 в. ч., дифенилгуанидин 1 в. ч. Вулканизация проводилась при 143° в течение 20 мин.

** Состав тиурамного вулканизата: каучук 100 в. ч., стеариновая кислота 2 в. ч., окись цинка 5 в. ч., тетраметилтиурамдисульфид 3 в. ч. Вулканизация проводилась при 143° в течение 90 мин.

х спектров поглощения серного вулканизата НК. Была обнаружена слабая полоса поглощения при 600 см^{-1} , которую авторы этой работы отнесли к валентному колебанию связей $\text{C} - \text{S}$; ди- и полисульфидных связей не обнаружено не было. Позднее (⁸, ⁹) были подробно исследованы инфракрасные спектры алифатических сульфидов и полисульфидов. Было установлено, что валентные колебания связей $\text{C} - \text{S}$ (максимум $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$) и $\text{S} - \text{S}$ (максимум $430\text{--}490\text{ см}^{-1}$) (⁹) имеют слабые полосы поглощения в инфракрасной области.

Учитывая, кроме того, что концентрация серных связей в мягких вулканизатах мала и лежит на пороге чувствительности инфракрасной методики, мы не могли эту методику применить для наших исследований. В настоящее время большей чувствительностью к различию серных структур, видимо, обладает у.-ф. спектроскопия. В (¹⁰) показано, что максимум для *n*-гексадецил-сульфида соответствует 2250 Å , для *n*-гексадецил-дисульфида $2480\text{--}2520\text{ Å}$, для *n*-гексадецил-трисульфида $2500\text{--}2600\text{ Å}$, для *n*-гексадецилтетрасульфида $2900\text{--}3000\text{ Å}$ и для гексасульфида и для S_8 в растворе спирте и гексане 3200 Å и больше. Сопоставляя данные, полученные в этой работе, с данными работ (¹¹, ¹²), можно заключить, что полосы поглощения различного типа серных структур весьма интенсивны, характерны для данного типа структур и мало зависят от природы остальной части молекулы. По мере увеличения степени сульфидности максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра.

Учитывая сказанное, нам представлялось целесообразным с помощью у.-ф. спектроскопии исследовать изменение степени сульфидности серных структур полисульфидного и тиурамного вулканизатов под действием у.-ф. света.

Исследование производилось с вулканизатами, состав которых приведен выше. Эти вулканизаты исследовались в виде пленок толщиной 10 мк , из которых предварительно были удалены свободная сера, ускорители вулканизации и продукты их распада путем экстракции смесью метанола с ацетоном в течение 100 час. в среде азота. Пленки вулканизата облучались фильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 с $\lambda > 2900\text{ Å}$ с расстояния 25 см. Спектры поглощения снимались на универсальном монохроматоре ЗМР-2 в области $2200\text{--}7000\text{ Å}$. В качестве разрешающей системы для у.-ф. области была применена кварцевая призма, а для видимой — стеклянная.

Методика эксперимента заключалась в следующем: сначала снимались спектры пленок полисульфидного и тиурамного вулканизатов, очищенных с помощью экстракции от свободных ингредиентов, затем эти пленки подвергались облучению в течение 6 час., после облучения снова подвергались экстракции в течение 100 час. и затем снова снимались их спектры. Во всех случаях, в целях исключения ошибок, вносимых самим экспериментом, спектры снимались на одной и той же пленке. Воспроизводимость между параллельными опытами была удовлетворительной — расхождение не превышало 1%. Для выяснения степени сульфидности свободной серы, образующейся при распаде серных связей полисульфидного вулканизата при облучении, был снят ее спектр в спиртовом растворе, для сравнения был снят спектр элементарной серы в спиртовом растворе.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1—3.

Как следует из данных рис. 1, наблюдается увеличение интенсивности поглощения в интервале $2200\text{--}5400\text{ Å}$ у полисульфидного вулканизата (2) по сравнению с чистым каучуком (1). Это объясняется присутствием в полисульфидном вулканизате серных структур различной степени сульфидности. Наблюдаемый максимум в районе $2300\text{--}2500\text{ Å}$ (2) характерен для моносульфидов и дисульфидов. Максимум при 3250 Å характерен для гексасульфидов. Поглощение в более длинноволновой области ($>3400\text{ Å}$) свидетельствует о том, что в вулканизате имеются сульфиды и более высокого порядка. Облучение полисульфидного вулканизата сопровождается

уменьшением интенсивности поглощения (рис. 1, 3). Это уменьшение связано с распадом полисульфидных связей, причем менее светостойкими являются сульфиды более высокого порядка.

На рис. 2 для тиурамного вулканизата максимум поглощения в области 2500—2600 Å (2) соответствует наличию в вулканизате дисульфидов и трисульфидов. Максимум поглощения в районе 2800—2900 Å (2) указывает на присутствие тетрасульфидов. Спад поглощения в длинноволновой области свидетельствует о том, что содержание сульфидов более высокого порядка

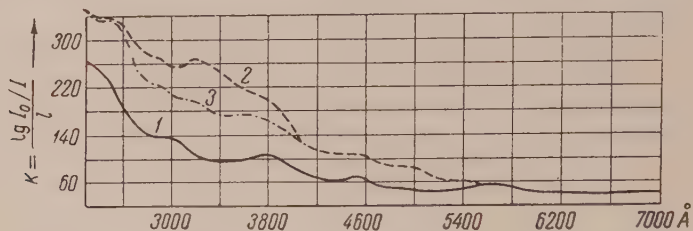


Рис. 1. Спектр поглощения полисульфидного вулканизата в у.-ф. и видимой областях: 1 — очищенный каучук, 2 — экстрагированный вулканизат до облучения, 3 — экстрагированный вулканизат после 6 час. облучения

незначительно. Облучение тиурамного вулканизата сопровождается распадом полисульфидных связей, преимущественно гексасульфидов и сульфидов более высокого порядка (область 3200—4000 Å).

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что у тиурамного вулканизата в у.-ф. и видимой областях наблюдается более интенсивное поглощение, чем у поли-

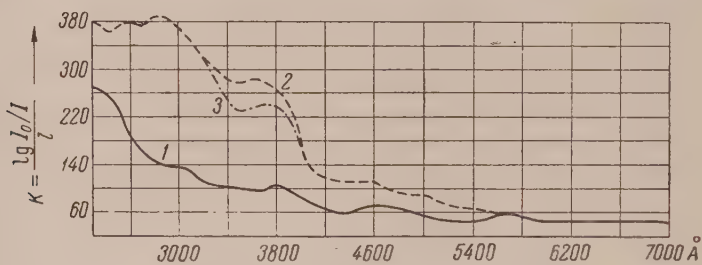


Рис. 2. Спектр поглощения тиурамного вулканизата в у.-ф. и видимой областях: 1 — очищенный каучук, 2 — экстрагированный вулканизат до облучения, 3 — экстрагированный вулканизат после 6 час. облучения

лисульфидного, хотя тиурамный вулканизат содержит связанной серы в 4 раза меньше, чем полисульфидный. Это, по-видимому, можно объяснить различным распределением связанной серы по серным структурам. Известно^(10—12), что интенсивность полос поглощения у серных структур различна: максимумы для гексасульфида (3200 Å, $\log \epsilon \approx 4,0$), тетрасульфида (2900—3000 Å, $\log \epsilon \approx 3,39$), трисульфида (2500—2600 Å, $\log \epsilon \approx 3,22$), дисульфида (2480—2520 Å, $\log \epsilon \approx 2,63$) и сульфида (2250 Å, $\log \epsilon \approx 2,2$). Наблюдаемая интенсивная полоса поглощения 3250 Å у полисульфидного вулканизата указывает на относительно большее содержание в нем гексасульфида, минимум в области 2900—3000 Å указывает на незначительное количество тетрасульфида; спад в области длин волн 2480; 2500 и 2600 Å указывает, что относительно содержание ди- и трисульфидов мало. Другая картина наблюдается у тиурамного вулканизата: он содержит, по-видимому, большое количество моноди-, три- и тетрасульфидов, сульфидов более высокого порядка в этом вулканизате, очевидно, мало.

Из рис. 3 видно, что область поглощения у неактивной серы находится в интервале 2200—3200 Å, а у элементарной серы эта область гораздо шире — 2200—4000 Å. Это свидетельствует о том, что серные структуры, образующие неактивную серу, имеют меньшую окислительность, чем образующие элементарную серу. Так как исследуемые нами вулканизаты облучались у.-ф. светом с $\lambda > 2900$ Å, то в этой области происходило ограниченное активирование неактивной серы, вследствие чего она не вызывала автовулканизации; элементарная сера в этой области была достаточно активированной, и поэтому она способствовала фото-вулканизации каучука.

Рассмотрение экспериментального материала приводит к заключению, что более высокая светостойкость полисульфидного вулканизата, чем тиурамного, объясняется различием поглощения в у.-ф. области соответствующими серными структурами этих вулканизатов.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментальной части исследования проф. В. М. Таевскому, В. М. Грязнову и В. Д. Ягдовскому.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1956

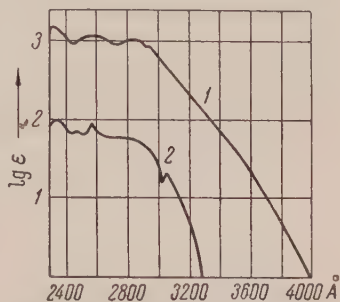


Рис. 3. Спектр у.-ф. поглощения: 1 — элементарная сера (S_8) в спирте, 2 — неактивная сера (образующаяся в процессе распада серных связей полисульфидного вулканизата при облучении) в спирте

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, ДАН, **106**, № 5, 866 (1956).
- ² L. Parker, Ind. Rubb. J., **108**, 387 (1945).
- ³ M. Selker, A. Kemp, Ind. and Eng. Chem., **36**, 16 (1944).
- ⁴ Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Колл. журн., **15**, № 5, 347 (1953).
- ⁵ Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, **28**, 67 (1954).
- ⁶ Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, **85**, № 5, 1069 (1952).
- ⁷ N. Sheppard, G. B. B. M. L. Sutherland, Trans. Farad. Soc., **41**, 261 (1945).
- ⁸ N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., **46**, 429 (1950).
- ⁹ I. Cymerman, J. B. Willis, J. Chem. Soc., **1951**, 1332.
- ¹⁰ J. E. Baer, M. Carmack, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1215 (1949).
- ¹¹ L. I. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 1955.
- ¹² A. E. Gillam, E. S. Stern, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, London, 1954.

И. Б. РАБИНОВИЧ, В. Г. ГОЛОВ, Н. А. ЕФИМОВА и С. М. РУСТАМОВ *

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В СЖИМАЕМОСТИ И АССОЦИИИ ДЕЙТЕРОСПИРТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1956)

В данной работе изучены скорость ультразвука a и плотность d в интервале от 10° до $60-80^\circ$ следующих спиртов: CH_3OH и CH_3OD , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OD}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OD}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHODCH}_3$, а также D_2O (до 95°). Адиабатическая сжимаемость вычислялась по формуле $\beta_{\text{ад}} = 1/a^2d$. Кроме того, криоскопическим путем были измерены осмотические коэффициенты указанных спиртов в бензольных растворах в интервале $0,2-1,7$ мол/кг растворителя.

Дейтероспирты были получены путем гидролиза тяжелой водой (99,6%) соответствующих алкоколятов алюминия или магния. Все спирты тщательно очищались и обезвоживались. Содержание дейтерия в гидроксиде D-спиртов, кроме метилового, составляло около 99%. Дейтерометанол содержал 30% его водородного аналога. Считая эту смесь идеальной, мы измеренные значения свойств пересчитали на чистый CH_3OD . Применялся стабилизиро-

Таблица 1

Температуры кипения спиртов
(760 мм рт. ст.)

Спирт	t , $^\circ\text{C}$	Спирт	t , $^\circ\text{C}$
CH_3OH	64,6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	117,8
CH_3OD	65,4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OD}$	118,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	108,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$	79,1	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OD}$	108,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	82,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$	99,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$	83,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHODCH}_3$	99,7

ванный генератор ультразвуковых колебаний с частотой 3 Мгц. Скорость ультразвука измерялась оптическим путем с ошибкой 1—2 м/сек. Кювета термостатировалась с точностью $0,05^\circ$. Как следует из плотностей (табл. 2), в изучавшемся интервале температуры дейтероспирты имеют примерно на 0,2% больший молярный объем, чем их водородные аналоги.

Отношение криоскопического молекулярного веса к формульному падает в ряде: метиловый, этиловый

n-бутиловый спирт, а также в ряде нормальный, изо-, вторичный бутиловый спирт. Указанное отношение для дейтероспиртов на 2—5% больше, чем для соответствующих водородных аналогов (рис. 1). Так как бензольные растворы спиртов в изученной области концентрации нельзя считать идеальными, то найденные отношения криоскопических молекулярных весов к формульным не дают точных значений степени ассоциации, а представляют собой осмотические коэффициенты. Однако ясно, что возрастание этого коэффициента с ростом концентрации спирта обусловлено возрастанием его степени ассоциации.

Нет также оснований сомневаться, что представленные на рис. 1 данные указывают на уменьшение степени ассоциации посредством водородной связи у нормальных спиртов с увеличением числа атомов углерода в молекуле, а также на большую степень ассоциации *n*-бутилового спирта, чем его изомеров. Это соответствует увеличению экранирования водородной связи

* В криоскопических опытах принимала участие К. Г. Федякова

с удлинением радикала, так и с разветвлением молекулы, а также от-
 ает различию в температурах кипения и теплотах испарения бутиловых
 спиртов (5).

Таким образом, результаты криоскопических опытов означают, что дей-
 спирты ассоциированы посредством водородных связей в большей мере,
 их водородные аналоги. Такое заключение подтверждается тем, что,
 видно из табл. 1, изученные дейтероспирты кипят при более высоких
 температурах, чем соответствующие водородные спирты, и, как было пока-
 ранее (2), замещение водорода в гидроксиле спирта на дейтерий при-
 водит к понижению давления его пара.

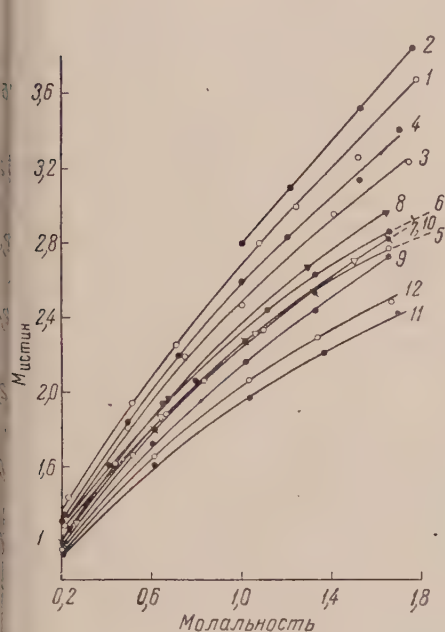


Рис. 1

Рис. 1. Отношение криоскопического молекулярного веса к формульному в бен-
 зольном растворе в зависимости от концентрации. 1 — CH_3OH ; 2 — CH_3OD ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$; 5 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; 6 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$; 7 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; 8 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OD}$;
 9 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$; 10 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OD}$; 11 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONCH}_3$; 12 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHODCH}_3$

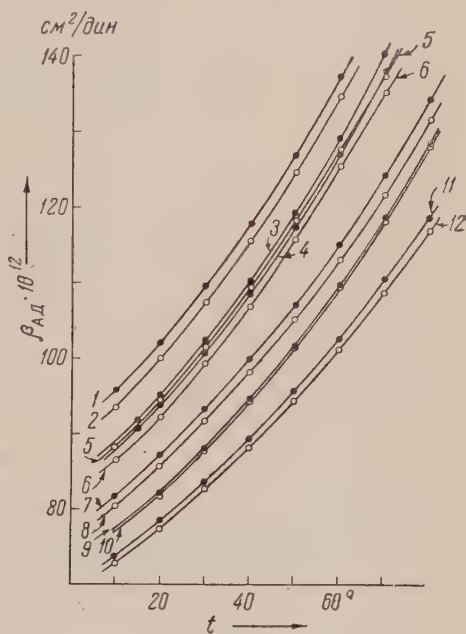


Рис. 2

Рис. 2. Адиабатическая сжимаемость: 1 — CH_3OD ; 2 — CH_3OH ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$; 4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 5 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$; 6 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; 7 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OD}$; 8 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$;
 9 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHODCH}_3$; 10 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONCH}_3$; 11 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OD}$; 12 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

В. В. Тарасов (6) высказал положение, что в случае спиртов, имею-
 щих цепочечную ассоциацию посредством водородной связи, сжатие
 происходит в основном не по сравнительно прочным водородным связям,
 а по более слабым вандерваальсовым связям между цепочками (ассо-
 циатами). Результаты наших определений сжимаемости подтверждают это.
 Как видно из рис. 2, в гомологическом ряду изученных спиртов сжимае-
 мость падает от метилового до *n*-бутилового (на 20%), хотя, как упо-
 иналось, степень ассоциации посредством водородной связи уменьшается
 том же порядке (рис. 1). Это объясняется тем, что с увеличением числа
 гидродных атомов в молекуле растет поляризуемость и соответственно
 повышается дисперсионное межцепочечное взаимодействие (7).

Изо- и вторичный бутиловые спирты имеют большую сжимаемость, чем
 их нормальный первичный аналог. Из сравнения наших данных для изо-
 пропилового спирта с результатами Эйкена (3) для *n*-пропилового спирта
 следует, что сжимаемость последнего меньше, чем его изомера. Наконец,

Таблица 2

Плотность d (г/см³) и скорость ультразвука a (м/сек) в спиртах

$t, ^\circ\text{C}$	CH_3OH		CH_3OD		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$		$(\text{CH}_3)_2\text{O}$		$(\text{CH}_3)_2$		CH_3OH		$(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}$		$(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_2\text{OH}$		$(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_2\text{OD}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONCH}_3$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHODCH}_3$	
	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d	a
10	0,8062	11455	0,8235	11250	0,7979	11202	0,8137	1179	—	—	0,7850	1145	1199	—	1183	—	0,8170	1295	0,8264	1281	0,8065	1238	0,8181	1222	—	—	0,8154	1256
20	0,7915	11222	0,8143	10855	0,7894	1167	0,8050	1145	—	—	0,7850	1145	1164	—	1143	—	0,8096	1291	0,8183	1247	0,8022	1204	0,8104	1188	—	—	0,8072	1220
30	0,7825	1089	0,8047	1064	0,7810	1133	0,7964	1111	—	—	0,7768	1129	1129	—	1113	—	0,8020	1227	0,8109	1213	0,7944	1174	0,8024	1155	—	—	0,7984	1185
40	0,7740	1057	0,7946	1033	0,7722	1098	0,7875	1077	—	—	0,7679	1084	1084	—	1078	—	0,7844	1193	0,8031	1179	0,7864	1137	0,7945	1121	—	—	0,7984	1150
50	0,7649	1024	0,7843	1001	0,7633	1064	0,7784	1043	—	—	0,7587	1059	1059	—	1043	—	0,7803	1159	0,7950	1145	0,7784	1104	0,7865	1088	—	—	0,7892	1115
60	0,7555	991	0,7746	970	0,7544	1030	0,7692	1008	—	—	0,7482	1024	1024	—	1008	—	0,7701	1125	0,7857	1112	0,7701	1071	0,7785	1055	—	—	0,7798	1080
70	—	—	—	—	—	995	0,7597	974	—	—	0,7386	989	989	—	973	—	0,7701	1091	0,7782	1078	0,7613	1038	0,7695	1022	—	—	0,7708	1046
80	—	—	—	—	—	—	0,7397	—	—	—	0,7396	—	—	—	—	—	0,7615	1057	0,7694	1044	0,7524	1004	0,7604	989	—	—	0,7639	1012

И. Г. Михайлов ⁽⁸⁾ показал, что *n*-гексильный спирт имеет меньшую сжимаемость, чем его изомеры. Таким образом, для спиртов с разветвленной цепочкой атомов в молекуле характерна большая сжимаемость, чем для первичных *n*-спиртов. Это объясняется тем, что разветвление молекулы приводит к уменьшению энергии межмолекулярного взаимодействия как за счет снижения степени ассоциации посредством водородной связи, так и за счет уменьшения вандерваальсового межцепочечного взаимодействия, что для сжимаемости имеет решающее значение.

Все изученные дейтероспирты имеют скорость ультразвука на 10—20 м/сек меньшую, чем соответствующие водородные аналоги (см. табл. 2). Сжимаемость у дейтероалкоголей больше, чем у их водородных аналогов, причем изотопный эффект составляет 1—2%, за исключением вторичных бутиловых спиртов, для которых различие в сжимаемости имеет тот же порядок величины, что и ошибка определения (0,2%). У изотопных аналогов метанола вполне заметно уменьшение относительной разницы в сжимаемости с ростом температуры.

С описанной точки зрения найденный изотопный эффект в сжимаемости означает, что у дейтероспиртов межцепочечное взаимодействие (вандерваальсово взаимодействие) между ассоциатами несколько слабее, чем у их водородных аналогов.

На рис. 3 сопоставлены скорость ультразвука, плотность и сжимаемость воды и окиси дейтерия по нашим, а также по литературным данным. До 40° значения скорости, приведенные Лагеманом с сотр. ⁽⁹⁾, а также Панкхоли ⁽¹⁰⁾, и наши совпадают с точностью 1—2 м/сек. Данные Панкхоли для более высоких температур, видимо, сильно завышены и вытекающее из них следствие о пересечении кривых $\beta-t$ для D_2O и H_2O около 50° несостоятельно. С данными Хойзингера ⁽¹²⁾ наши результаты о скорости ультразвука в D_2O в интервале 10—90° совпадают с точностью около 1 м/сек (0,07%). Для плотности D_2O мы использовали новые литературные данные ⁽¹²⁾.

Наличие у воды минимума температурной кривой сжимаемости, как и наличие максимума плотности, объясняется ⁽¹³⁾ наличием двух факторов при (повышении температуры: увеличения интенсивности теплового движения (повышение сжимаемости) и перехода воды из более ассоциированного состояния в менее ассоциированное, с более

отной упаковкой молекул (понижение сжимаемости). То, что у D_2O сжимаемость на 2,5—3,5% больше, а минимум ее наблюдается на 1° выше, чем у H_2O (65 и 64°), означает, как мы полагаем, что уменьшение степени ассоциации у тяжелой воды запаздывает по температуре относительно обычной воды. Это соответствует большей степени ассоциации посредством водородной связи, а также, видимо, меньшей доле интермольного взаимодействия у D_2O по сравнению с H_2O . Такая трактовка вопроса неясна известному изотопному эффекту в температуре максимальной плотности ⁽⁸⁾, в химических свойствах ^(3,14), а также в растворимости и растворяющей способности

Таблица 3

Адиабатическая сжимаемость
 $\beta_{D_2O} \left(\frac{cm^2}{дин} \cdot 10^{12} \right)$

$^\circ C$	β	$t, ^\circ C$	β
0	49,40	65	43,05
10	47,00	70	43,10
20	45,35	80	43,45
30	44,20	90	44,20
40	43,50	95	44,65
50	43,15		

O ⁽⁴⁾. Снижение скорости ультразвука изученных веществ при замещении водорода на дейтерий, в некоторой мере непосредственно обусловлено также повышением молекулярного веса ⁽¹⁵⁾.

Авторы выносят благодарность чл.-корр. АН СССР А. И. Бродскому за консультацию и обсуждение результатов.

Институт химии

Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
1 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. N. Lewis, R. T. Macdonald, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3057 (1933).
- ² И. Б. Рабинович, Н. А. Соколов, П. И. Артюхин, ДАН, **105**, 762 (1955).
- ³ Eucken, M. Eigen, Zs. Electrochem., **55**, 343 (1951).
- ⁴ И. Б. Рабинович, Д. Федоров и др., ДАН, **105**, 108 (1955).
- ⁵ J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, 1950.
- ⁶ В. В. Тарасов, Е. Г. Понедельникова, ДАН, **96**, 789 (1954).
- ⁷ Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946.
- ⁸ И. Г. Михайлов, А. М. Нежин, ХИМ, **58**, 1689 (1947).
- ⁹ R. T. Lagemann, L. W. Gilley, E. G. McLeroy, Chem. Phys., **21**, 819 (1953); R. R. McMillan, R. T. Lagemann, J. Acoust. Soc. Am., **19**, 956 (1947).
- ¹⁰ M. Pancholy, J. Acoust. Soc. Am., **25**, 1003 (1953).
- ¹¹ P. P. Heusinger, Naturwiss., **36**, 279 (1949).
- ¹² P. Ysberg, L. Lundberg, Zs. Naturforsch., **9a**, 472 (1954).
- ¹³ L. Hall, Phys. Rev., **73**, 775 (1948); И. Г. Михайлов, ЖФХ, **30**, 466 (1956).
- ¹⁴ А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952; Киршенбаум, Тяжелая вода, 1953.
- ¹⁵ Tuzyo Kiyoshi, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 300 (1954).

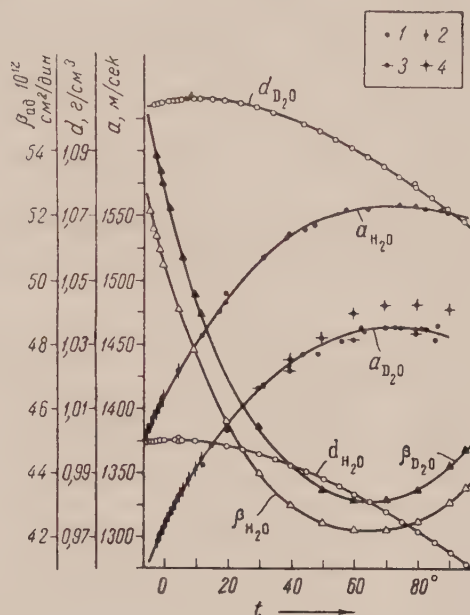


Рис. 3. Изотопный эффект в плотности (d), скорости ультразвука (a) и адиабатической сжимаемости ($\beta_{ад}$) тяжелой воды. На кривой a_{D_2O} : 1 — данные авторов; 2 — Лагемана и др. ⁽⁹⁾; 3 — Хойзингера ⁽¹¹⁾; 4 — Панхоли ⁽¹⁰⁾

Е. Е. СЕГАЛОВА, В. Н. ИЗМАЙЛОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В СВЯЗИ С РАЗВИТИЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПРИ ТВЕРДЕНИИ ГИПСА

В дисперсных системах возможно образование двух типов структур — коагуляционных и кристаллизационных ⁽¹⁾. Одним из распространенных видов последних являются структуры, возникающие при гидратационном твердении минеральных вяжущих веществ. Прочность структур твердения обусловлена образованием между отдельными кристалликами гидратов выкристаллизовывающихся из пересыщенных растворов, прочных кристаллизационных контактов, т. е. мест непосредственного срастания. Такие кристаллизационные контакты являются термодинамически неравновесными образованиями ⁽²⁾, и возникновение их в обычных условиях возможно только при наличии достаточных пересыщений.

Механическое разрушение кристаллизационной структуры в процессе ее формирования необратимо даже когда гидратация еще далеко не закончена ⁽¹⁾. Продолжающаяся гидратация и связанное с ней выкристаллизовывание дигидрата не приводят при этом к образованию кристаллизационной структуры. Это можно объяснить лишь тем, что в этом случае нет благоприятных условий для образования кристаллизационных контактов между отдельными кристалликами двуводного гипса. По-видимому, это обусловлено большим количеством накопившегося в суспензии дигидрата.

Величину пересыщения и кинетику его изменения в суспензиях полуводного гипса удобно наблюдать кондуктометрически. Для опытов применялся β -полугидрат с условной удельной поверхностью $S = 3060 \text{ см}^2/\text{г}$. На рис. 1 представлено изменение во времени удельной электропроводности, определяющей концентрацию сульфата кальция или степень пересыщения в суспензиях с различным содержанием полуводного гипса при температуре 25° . Электропроводность измерялась обычным методом с помощью переменного тока.

Прежде всего необходимо отметить, что во всех суспензиях полуводного гипса, изготовленных из расчета более 8 г CaSO_4 на 1 л, наблюдается одинаковое наибольшее пересыщение ^(3, 4), отвечающее концентрации CaSO_4 8,0 г/л в жидкой фазе суспензии, что соответствует величине, условно принимаемой за «растворимость» полугидрата. Это устойчивое высокое пересыщение, сохраняется в водной среде суспензии до тех пор, пока скорость поступления ионов Ca^{++} и SO_4^{--} в раствор компенсирует скорость убыли их из раствора вследствие выкристаллизовывания дигидрата. Как видно на рис. 1, чем выше концентрация суспензии, тем раньше начинается с большей скоростью происходит спад пересыщения.

На рис. 2 показано изменение во времени удельной электропроводности в суспензиях полуводного гипса при различном содержании дигидрата, добавляемого при образовании суспензии. Кристаллики двуводного гипса, являющиеся готовыми центрами кристаллизации, ускоряют процесс выкристаллизовывания гипса. Это приводит к тому, что содержание дигидрата 30 % в твердой фазе суспензии сокращает время, в течение которого пересы-

е, быстро возникнув, остается постоянным. При введении в твердую фазу более 30% дигидрата скорость выкристаллизовывания новой фазы становится настолько большой, что верхний уровень пересыщения не успевает достигаться, и в суспензии сразу наступает резкое снижение пересыщения. Содержание двухводного гипса в системе, при котором уже не будет достигаться верхний уровень пересыщения, должно возрастать с уменьшением дисперсности дигидрата и с увеличением дисперсности исходного полуводного гипса.

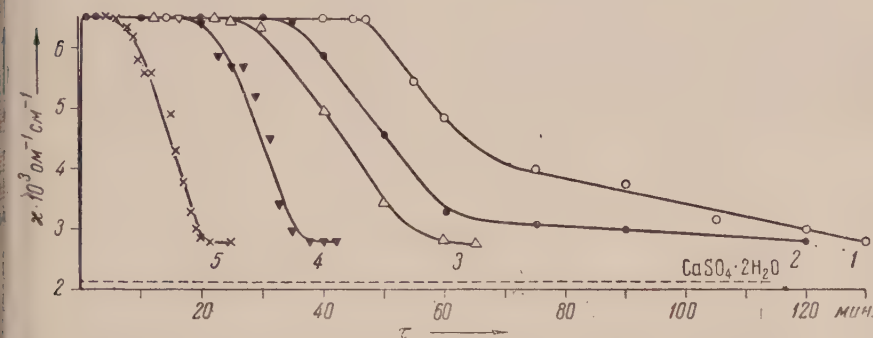


Рис. 1. Кинетика удельной электропроводности в суспензиях, содержащих в 500 мл воды: 1 — 6 г; 2 — 10 г; 3 — 25 г; 4 — 50 г; 5 — 150 г $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Зависимость величины пересыщения от содержания в суспензии двухводного гипса объясняет влияние добавок готового новообразования — дигидрата на прочность структуры твердения. На рис. 3 показана кинетика структурообразования по нарастанию пластической прочности (δ , σ) в пасте 30% полуводного гипса и 70% наполнителя (смесь молотого кварцевого

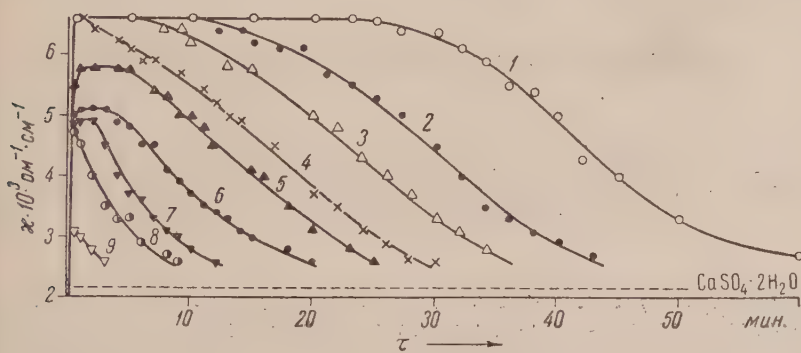


Рис. 2. Кинетика удельной электропроводности в суспензии 25 г $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды при добавлении дигидрата: 1 — 0; 2 — 1 г; 3 — 3 г; 4 — 10 г; 5 — 20 г; 6 — 25 г; 7 — 50 г; 8 — 75 г; 9 — 100 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

песка и двухводного гипса). Кривая 1 соответствует исходной суспензии без добавки дигидрата, а кривая 2 — суспензии, содержащей малую дозу двухводного гипса. Эта добавка вызывает сокращение индукционного периода структурообразования (δ , σ), т. е. ускорение твердения, но не влияет на конечную прочность структуры.

Последующие кривые рис. 3, соответствующие возрастающему содержанию дигидрата, показывают еще большее ускорение твердения, однако все более снижающимся максимальным уровнем прочности.

При замене половины или всего песка на дигидрат (кривые 6, 7) прочность кристаллизационной структуры снижается в 30—60 раз по сравнению

с нормальной прочностью гипсового камня с песком без добавки дигидрата. Надо отметить, что гидратация полуводного гипса во всех случаях была полной и кинетика гидратации полностью соответствовала кинетике структурообразования ⁽¹⁾.

Снижение наибольшей прочности кристаллизационной структуры гипса, наблюдаемое в этих опытах, объясняется снижением максимального уровня пересыщения, достигаемого в присутствии добавок дигидрата (рис. 2). Снижение пересыщения (малая длительность его существования) уменьшают вероятность срастания кристалликов, т. е. образования кристаллизационных контактов. При высоком содержании дигидрата в суспензии возникают лишь небольшие пересыщения, сохраняющиеся в течение короткого времени. В этих условиях практически совсем не возникают кристаллизационные контакты, а следовательно, и не образуется структура твердения.

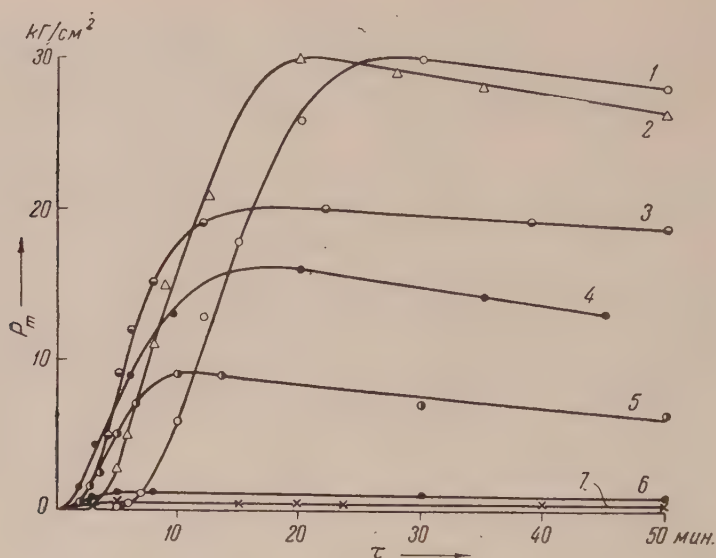


Рис. 3. Кинетика структурообразования в системах, содержащих 30% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и 70% наполнителя (различные количества песка и дигидрата в твердой смеси). $\text{B/T}=0,5$

Именно поэтому при достаточном количестве накопившегося в суспензии новообразования — дигидрата предотвращается дальнейшее гидратационное твердение после разрушения еще не окончательно сформированной кристаллизационной структуры.

С этой точки зрения ясно, что в суспензиях высокодисперсного двухводного гипса, предлагаемого некоторыми авторами в качестве своеобразного вяжущего материала ⁽⁶⁾, в обычных условиях невозможно кристаллизационное твердение: те пересыщения, которые могли бы возникнуть в суспензии за счет коллоидной фракции, образующейся при тонком помоле, не могут быть реализованы вследствие огромного количества двухводного гипса, перекристаллизация частиц коллоидных размеров не приведет к срастанию кристалликов, а только к их свободному росту.

Прочность в таких системах при их достаточно высокой плотности как и в случае глин, обусловлена удалением воды при высыхании и уплотнением вследствие этого коагуляционных контактов между кристалликами при их предельном сближении. Как известно, такие структуры, в отличие от кристаллизационных, являются предельно неустойчивыми, т. е. при

дажнении полностью теряют прочность вследствие обратимости проч-
сти коагуляционных контактов при изменении толщины прослойки вод-
ной среды между частицами (7).

Поступило
2 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, **107**, 3, 425 (1956). ² Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, № 5, 808, 1956. ³ Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинов, И. Розенберг, ДАН, **108**, № 6, 1137 (1956). ⁴ В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, ДАН, **109**, № 5, 979 (1956). ⁵ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. МГУ, **2**, 17 (1954). ⁶ Л. Г. Гулинова, В. А. Ипатьева, Гипсовый безобжи-
вый цемент и изделия из него, Изд. Акад. архит. УССР (1954); И. И. Ривлин,
П. Папкова, Тр. Харьковск. политехн. инст., **8**, в. 3, сер. хим.-технол., 219 (1956).
P. Reh binder, Disc. Farad. Soc., № 18 (1954); P. Reh binder, E. Segalova,
Prints Proc. 2 Internat. Congr. of Surface Activity, London, April 1957.

Ю. Е. БАБСКАЯ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗОВАНИЯ БЕЛКОВ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПЛАЗМЫ И БЕЛКОВ ТКАНИ ПЕЧЕНИ ПРИ ГИПОТЕРМИИ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 26 I 1957)

Гипотермия, как особое состояние организма, связанное с искусственным снижением уровня жизненных процессов, в последнее время привлекает внимание многих исследователей. Существенное значение имеет изучение изменений обменных процессов в состоянии гипотермии, так как это способствует раскрытию внутреннего механизма обратимого перехода организма животного на пониженный уровень жизнедеятельности.

Имеются многочисленные исследования углеводного и жирового обмена в состоянии гипотермии и при зимней спячке. Значительно меньше работ посвящено изучению азотистого обмена и, в частности, обмена белка. Имеющиеся в этом направлении исследования в основном касаются количественных сдвигов азотсодержащих компонентов крови (остаточный азот, мочевины) ⁽¹⁾, а также белковых фракций плазмы ⁽²⁾. Материалы, характеризующие изменения обменных процессов и, в частности, обмен белка в различных органах в состоянии гипотермии, отражены в литературе очень мало.

В. И. Никулиным ⁽³⁾ при использовании метода меченых атомов было исследовано влияние гипотермии на интенсивность синтеза белка в различных органах и тканях. При этом было обнаружено, что у кроликов при гипотермии (24°) происходит значительное снижение интенсивности синтеза белка почти всех органов и тканей. Указанная закономерность не распространялась только на печень, в которой не наблюдалось заметного снижения этого процесса, хотя в то же время образование белков плазмы замедлялось в несколько раз.

В связи с этим значительный интерес представляло выяснение вопроса о взаимоотношении процесса образования белков в печени с образованием белков отдельных фракций плазмы при гипотермии, поскольку образование некоторых из них тесно связано с функцией печени.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на кроликах самцах (породы шиншиль), весом 2—3 кг. Состояние гипотермии у кроликов создавалось следующим образом: животному подкожно вводился раствор атропина, затем через несколько минут внутривенно раствор 25% уретана в количестве 8—10 мл. Для того чтобы наркоз был глубоким, животному тут же давался эфир. Через 30—45 мин., когда наркоз уже становился глубоким, внутривенно вводился раствор аминазина (1 мг вещества на 1 кг веса животного). Сразу после этого животное погружалось в воду со льдом (*t* воды 3—5°) таким образом, чтобы живот, грудная клетка и голова оставались сухими. Обычно за 1—1,5 часа температура тела у кролика падала до 24°; по достижении этой

температуры животному вводилась радиоактивная аминокислота, и в течение двух часов у него поддерживалась температура 24°.

Одна часть контрольных животных параллельно с опытными получала те же вещества, что и опытные животные. Они только не подвергались плавждению. Другая часть контрольных кроликов никаким воздействиям не подвергалась.

Контрольным животным одновременно с опытными внутривенно вводилась радиоактивная аминокислота. В опытах были использованы глицин- C^{14} и метионин- S^{35} ; первый вводился из расчета 30 000 и второй 10 000 импульсов на 1 г веса животного.

Через 2 часа после инъекции радиоактивной аминокислоты животное убивалось путем декапитации. Для исследования радиоактивности белков брались кровь и печень. Ткань печени измельчалась ножницами и тщательно растиралась в ступке с 10% трихлоруксусной кислотой для осаждения белков. Из оксалатной крови получали плазму, из которой с помощью тромбина (1 ампула сухого тромбина растворялась в 10 мл физиологического раствора, из него брался 0,1 мл раствора тромбина на 1 мл плазмы) получался фибрин, последний извлекался из раствора и растирался в ступке с 10% трихлоруксусной кислотой. В оставшейся после извлечения фибрина сыворотке 0,4 насыщением $(NH_4)_2SO_4$ осаждался глобулин, через 18—20 часов осадок отфуговывался, растворялся в воде и осаждался 10% трихлоруксусной кислотой. В фильтрате после отделения глобулинов трихлоруксусной кислотой осаждались альбумины. Белки цельной сыворотки также осаждались 10% трихлоруксусной кислотой. Все белковые осадки затем отмывались 5% трихлоруксусной кислотой и обрабатывались до сухого состояния по методу, описанному ранее (4). Радиоактивность определялась 5 мг белка с помощью торцевого счетчика.

Таблица 1

Влияние гипотермии на интенсивность включения аминокислот в белковые фракции плазмы и белки печени

Введенная меченая аминокислота	Печень		Сыворотка		Альбумин		Глобулин		Фибрин	
	имп/мин на 5 мг белка	% изменен.	имп/мин на 5 мг белка	% изменен.	имп/мин на 5 мг белка	% изменен.	имп/мин на 5 мг белка	% изменен.	имп/мин на 5 мг белка	% изменен.
Метионин S^{35} -а	327	—46,2	347	—81,6	147	—62,6	329	—73,0	463	—85,1
б	176		64		55		89		69	
" а	212		266		166		292		560	
б	176	—18,0	64	—74,4	55	—70,0	89	—67,2	69	—87,7
" а	309		351		260		284		411	
б	190	—38,6	97	—72,9	76	—70,8	82	—70,0	57	—86,2
" а	309		420		251		346		497	
б	283	—8,6	105	—75,5	98	—60,6	100	—71,1	50	—90,0
Глицин C^{14} -а	694		850		606		752		588	
б	586	—15,8	177	—79,2	151	—75,1	153	—79,7	91	—84,9
" а	530		814		—		1010		870	
б	586	+10,0	177	—78,2	151	—	153	—85,0	90	—89,7
" а	542	+10,0	541		372		368		403	
б	588		118	—78,2	90	—75,9	120	—67,3	93	—77,0

Примечание. а — контроль, б — гипотермия.

В табл. 1 представлены результаты опытов. У контрольных животных величина включения аминокислот глицина и метионина в белки цельной сыворотки за 2 часа несколько выше, чем в белки печени, причем величина включения этих аминокислот в отдельные фракции не однозначна. Наибольшая величина включения глицина и метионина наблюдается в фибриногене, затем в глобулине и альбумине. В большинстве опытов величина включения глобулин больше, чем в альбумин. Заметного различия между двумя контрольными группами мы не наблюдали.

Далее, из табл. 1 видно, что процесс образования белков печени в состоянии гипотермии у части кроликов либо незначительно снижается, либо совсем не снижается, и только в двух случаях произошло снижение на заметную величину. Включение аминокислот в белки сыворотки, независимо от того, как этот процесс протекает в печени, у всех подопытных кроликов значительно снижалось (72—81%).

При исследовании этого процесса в отдельных фракциях белков плазмы крови оказалось, что интенсивность включения аминокислот в белки резко

Таблица 2

Соотношение интенсивности образования белковых фракций плазмы в норме и при гипотермии

№ опыта	Введенная меченая аминокислота	Отношение радиоактивности	
		глобулина к альбумину	глобулина к фибриногену
1	Метионин S ³⁵ -a	2,2	0,71
	б	1,6	1,3
2	" a	1,7	0,52
	б	1,6	1,3
3	" a	1,1	0,69
	б	1,0	1,4
4	" a	1,6	0,58
	б	1,0	2,0
5	Глицин C ¹⁴ -a	1,2	1,2
	б	1,0	1,5
6	" a	—	1,1
	б	1,0	1,5
7	" a	1,0	0,91
	б	—	1,3

Примечание. а—контроль, б—гипотермия.

включения аминокислот в глобулин к величине включения их в альбумин при гипотермии несколько снижается, в то же время отношение величины включения аминокислот в глобулин к величине включения в фибриноген заметно повышается.

Обсуждение результатов

При исследовании влияния гипотермии на процессы образования белков печени и сыворотки, отражаемые величиной включения отдельных аминокислот в состав белка различных тканей, а также белковых фракций плазмы, обращает на себя внимание отсутствие параллелизма в изменении интенсивности образования белков ткани печени и белков плазмы, в частности альбумина и фибриногена. Согласно общепринятому представлению^(5, 6) белки этих фракций синтезируются непосредственно клетками печени. Исходя из этого, наиболее вероятно было ожидать однозначного влияния гипотермии на процесс образования белков клеток печени, альбуминов и фибриногена плазмы.

Наблюдаемое нами резкое снижение процесса образования альбумина и фибриногена при отсутствии заметного изменения в интенсивности образования белков клеток печени (рис. 1) не согласуется с вышеизложенным представлением. Обнаруженное А. В. Погосовой⁽⁷⁾ у птиц усиление образования белков сыворотки под влиянием медикаментозного сна при отсутствии изменений этого процесса в печени также не соответствует общепринятому положению о том, что белки сыворотки синтезируются клетками печени. Согласно этим данным, процесс образования белков печени более устойчив в отношении ряда факторов (низкая температура, медикаментозный сон), чем процесс образования белков плазмы — фибриногена и альбумина. Наши экспе

ментальные данные дают основание считать, что образование белков клеток печени и белков различных фракций плазмы крови, в частности фибрина и фибриногена, осуществляется независимо от синтеза белков клеток печени под влиянием разных ферментных систем и регулируется различными физиологическими механизмами.

Существенно также отметить, что под влиянием гипотермии происходит значное по величине уменьшение интенсивности синтеза белков отдельных

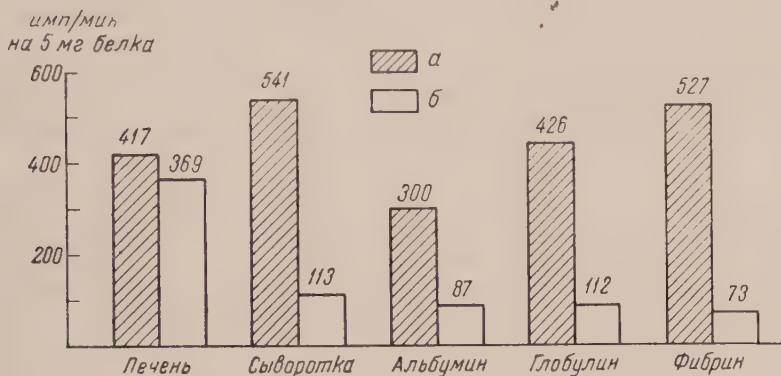


Рис. 1. Средние величины включения аминокислот в белки печени и фракции плазмы при гипотермии: а — контроль, б — гипотермия

фракций плазмы. Самое значительное замедление процесса имеет место при образовании фибриногена. При двухчасовой гипотермии сохраняется в большинстве опытов только около 10% начальной интенсивности процессов. Причем в нормальном состоянии кроликов из всех фракций плазмы наиболее быстро ресинтезируется фибриноген, в состоянии же гипотермии его ресинтез осуществляется медленнее всех остальных белков плазмы.

Выводы

1. Под влиянием гипотермии (температура тела 24°) не наблюдается закономерного снижения интенсивности включения аминокислот в белки клеток печени.

2. Интенсивность включения аминокислот в белки плазмы под влиянием гипотермии всегда резко снижается, причем это снижение отмечается во всех отдельных фракциях плазмы.

3. Процесс включения аминокислот в фибриноген замедляется на большую величину, чем в остальные фракции белков плазмы крови.

4. Снижение интенсивности включения аминокислот в альбумин и фибриноген плазмы крови происходит независимо от интенсивности включения аминокислот в белки клеток печени.

Поступило
2 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Stefanovic, Bull. Soc. Chim. Biol., **36**, 8, 1151 (1954). ² A. Juvenelle, J. Norberg, et al., J. Physiol., **45**, 4, 633 (1953). ³ В. И. Никулин, Экспер. хирург., 1 (1957). ⁴ А. С. Коникова, М. Г. Крицман, О. П. Юхновская, ДАН, **75**, № 1, 87 (1950). ⁵ T. Peters, C. Anfinsen, J. Biol. Chem., **186**, 805 (1950). ⁶ H. Tarver, W. Reinhardt, J. Biol. Chem., **167**, 395 (1947). ⁷ А. В. Фридан-Погосова, ДАН, **102**, № 6, 1227 (1955).

Г. А. ДЕБОРИН, Г. Ф. ИВАЩЕНКО и Т. И. СМЕРНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НЕКОТОРЫХ БЕЛКОВ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 II 1957)

В последнее время был теоретически обоснован (¹, ²) метод определения молекулярного веса белков в мономолекулярном слое. При помощи этого метода были определены молекулярные веса свыше десятка различных белков, причем определения проводились как на границе раздела вода/воздух, так и на границе вода/масло. Почти во всех случаях полученные значения молекулярного веса хорошо совпадали со значениями, полученными другими методами.

Так как при расчете молекулярного веса из экспериментальных данных применяется экстраполяция кривой FA от F до нулевого значения F , то этот метод наиболее удобен для определения значений молекулярных весов, не превышающих несколько десятков тысяч, так как при этом величина отрезка, отсекаемого при экстраполяции кривой на оси ординат, может быть определена с достаточной точностью. По этой причине определение молекулярного веса в мономолекулярном слое ограничивались такими белками животного происхождения, как яичный и сывороточный альбумины, инсулин, гемоглобины, пепсин, трипсин, химотрипсин и др. Из числа растительных белков исследовались только глиадин и зеин, молекулярный вес которых в монослое оказался равным соответственно 25—27 тыс. (³, ⁴) и 20 тыс. (⁵).

В связи с этими данными нам представлялось интересным подобрать условия, при которых было бы возможно определение молекулярного веса в монослое таких растительных белков, как глицинин и эдестин, а также ферментного белка рибонуклеазы.

Определение поверхностного давления проводилось нами при помощи вертикальных весов типа Вильгельми с крутильной нитью из фосфористой бронзы диаметром 0,1 мм. Для повышения точности измерений регистрация светового пятна, отраженного от зеркальца, укрепленного на коромысле крутильных весов, осуществлялась при помощи селенового фотоэлемента, разрезанного на две независимые части по диагонали, и соединенные по компенсационной схеме с чувствительным гальванометром М-95. Шкала гальванометра калибровалась при помощи специальных рейтеров, надеваемых на коромысло поверхностных весов.

Глицинин выделялся из эндоспермов соевых бобов, а эдестин — из семян конопли. Препараты этих белков получались следующим образом. Семяздоли бобов сои, очищенные от зародышей и оболочек, и семена конопли размельчались в фарфоровой ступке до получения грубого шрота, который обезжиривали серным эфиром в аппарате Сокслета. Обезжиренный шрот вновь растирали в фарфоровой ступке до получения тонкой муки и просеивали через шелковое сито. Обезжиренную муку тонкого помола экстрагировали 10% раствором NaCl в течение ночи при 4°. Полученный раствор после центрифугирования фильтровали на холоду через бумажную мязгу и ставили на диализ в целлофановых мешочках против дистиллированной воды.

ализ вели на холоду в течение суток (до исчезновения реакции на ион-ора). По окончании диализа глицинин выпадал в виде тонкой взвеси, поддававшейся центрифугированию. Раствор подкисляли слабой уксус-ной кислотой до pH 5,6, при этом глобулин выпадал и отделялся от раство-альбумина центрифугированием. Глобулин вновь растворяли в 10% аСl, раствор диализо-ли на холоду против-стиллированной воды, выпавший глобулин со-рали центрифугирова-нием, многократно про-ывали дважды дистил-рованной водой и в-де суспензии высуши-ли путем лиофилиза-ии. Эдестин конопли, выпавший после диали-а, отделяли от раство-альбумина центрифуг-ированием, многократ-о промывали дважды-стиллированной водой-в виде суспензии вы-шивали также путем лиофилизации.

Характеристику препаратов белков получали следующими методами: зольность — путем озоления в муфеле, общий азот по микро-Кьельдалю формы фосфора — по Шнейдеру (6). Результаты анализов представлены в табл. 1.

Рибонуклеаза была выделена К. Б. Серебровской из поджелудочной слезы быка по методу Нортропа и Кунитца (7).

Таблица 1

Характеристика глобулинов из семян сои и семян конопли (в % на сухой вес белка)

Препарат белка	Золь- ность	Общий азот	Фосфор		
			общий	неорг.	орг.
Глицинин	0,21	16,4	0,1	0,0	0,1
Эдестин	0,00	18,3	0,13	0,0	0,13

Через 5 мин. после нанесения белка на поверхность снимались изотермы сжимаемости.

Определение молекулярных весов глицинина и эдестина проводились нами на 20% растворе сернокислого аммония при pH 4,5. Исходная концентрация глицинина в поверхностном слое была равна 0,627 мг/м², а эдестина 0,75 мг/м².

На рис. 1 приведены типичные изотермы сжимаемости, для глицинина (кривая 1) и эдестина (кривая 2). На рис. 2 даны кривые зависимости произведения FA от поверхностного давления F для глицинина (кривая 1) и эдестина (кривая 2). Тангенс угла наклона кривых, характеризующий предельное значение площади, занимаемой белком в мономолекулярном слое при бесконечном разбавлении, равен 0,53 м²/мг для глицинина и 0,88 м²/мг для эдестина. Обе кривые при экстраполяции отсекают на оси FA отрезок, равный 0,01. Подсчет молекулярного веса, исходя из этих значе-

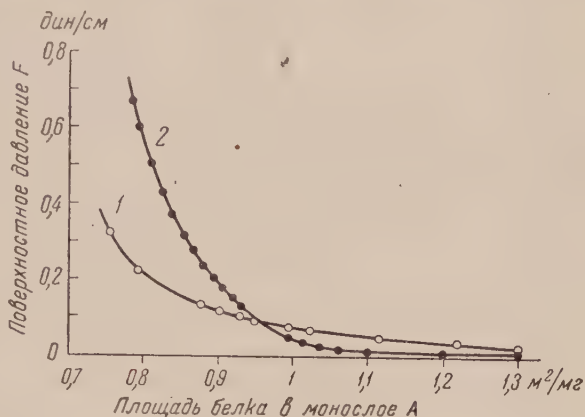


Рис. 1

Препараты растительных белков растворялись в 10% NaCl, их концентрация в растворе определялась по азоту методом микро-Кьельдала и спектрофотометрически. Рибонуклеаза растворялась в воде, и ее концентрация в растворе определялась при высушивании до постоянного веса 1 мл раствора.

Для работы использовались 0,07% растворы глицинина, 0,05% растворы эдестина и 0,03% растворы рибонуклеазы.

ний, дает для обоих белков величину 240 000. Эта величина хорошо совпадает со средним значением молекулярного веса двух компонентов глобулиновой фракции соевых бобов («глицинин»), полученным Кретовичем, Смирновой и Френкелем ⁽⁸⁾ при исследовании в ультрацентрифуге (336 000 и 138 000) и несколько отличается от значения, полученного Сведбергом ⁽⁹⁾ для молекулярного веса эдестина (300 000).

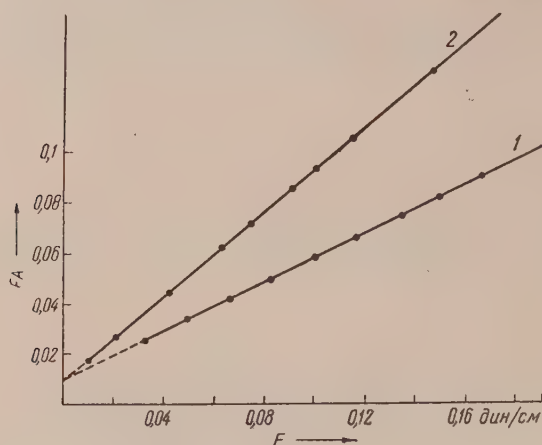


Рис. 2

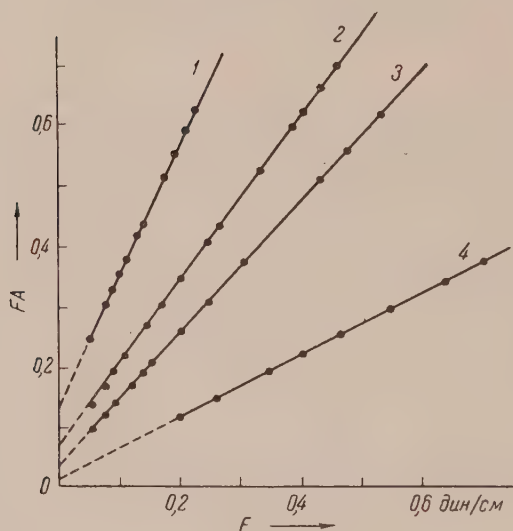


Рис. 3

ков была найдена Буллом ⁽¹¹⁾, показавшим, что степень ассоциации молекул белка в монослое является функцией исходной поверхностной концентрации белка. Из данных табл. 2 следует также, что смещение значения рН подкладки в щелочную область приводит к диссоциации образовавшегося белкового ассоциата. Это совпадает с данными Харрапа ⁽¹⁰⁾, полученными им при определении молекулярного веса некоторых производных кератина, экстрагированных из шерсти. Минимальное значение молекулярного веса рибонуклеазы, полученное нами (18 000), несколько превышает полученное методом седиментации и диффузии (13 000) и рассчитанное из рентгеновских данных (13 700).

Определение молекулярного веса рибонуклеазы проводилось на 5% растворе сернокислого аммония при рН 4,5 и 7,7, при различных поверхностных концентрациях белка, лежавших в пределах от 0,176—0,96 мг/м². В табл. 2 приведены полученные данные.

На рис. 3 приведены кривые зависимости FA от F для рибонуклеазы, полученные при различных значениях исходной концентрации белка в монослое (1 — 0,176; 2 — 0,351; 3 — 0,427 и 4 — 0,96 мг/м².) Из данных табл. 2 и рис. 3 следует, что при постоянном значении рН возрастание концентрации белка в монослое приводит к возрастанию его молекулярного веса. Аналогичная зависимость для ряда других исследованных бел-

Таблица 2

Изменение молекулярного веса рибонуклеазы в монослое в зависимости от исходной поверхностной концентрации белка и от рН подкладки

рН подкладки	Исходная концентрация белка в монослое, мг/м ²	Предельная площадь белка в монослое, м ² /мг	Молекулярный вес белка в монослое
4,5	0,96	0,5	136 000
4,5	0,427	1,0	70 000
7,7	0,439	1,25	35 000
7,7	0,351	1,42	35 000
7,7	0,176	2,0	18 000

Из приведенных экспериментальных данных следует, что при подборе ответствующих условий метод мономолекулярных слоев может быть успехом применен для определения молекулярного веса глицина и естина, а также рибонуклеазы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Guastalla, Research (London), Suppl. Surf. Chem., 145, (1945). ² Е. Мик, Ф. Эйрих, в кн. Мономолекулярные слои, М., 1956. ³ J. Guastalla, R., 208, 1078 (1939). ⁴ В. Л. Кретович, Г. А. Деборин и др., Биохимия, сборн. 2, М., 1954, стр. 140. ⁵ H. Bull, J. Am. Chem. Soc., 68, 745 (1946). ⁶ W. C. Schneider, J. Biol. Chem., 161, № 1, 293 (1945). ⁷ Д. Нортроп, М. Кунитц, Херриот, Кристаллические ферменты, М., 1950. ⁸ В. Л. Кретович, Т. И. Мирнова, С. Я. Френкель, Биохимия, 21, в. 6 (1956). ⁹ T. Svedberg, Nature, 139, 1051 (1937). ¹⁰ V. Haggar, Austral. J. Biol. Sci., 8, 122 (1955). H. Bull, J. Biol. Chem., 185, 27 (1950).

К. М. ДЖЕМУХАДЗЕ и Г. А. ШАЛЬНЕВА

КАТЕХИНЫ ПРОРОСТКОВ ЧАЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 27 II 1957)

Данные о количественных изменениях катехинов на начальных стадиях развития чайного растения в литературе отсутствуют. Вместе с тем этот вопрос представляет интерес, так как известно, что катехины и родственные им соединения играют важную роль в метаболизме растений (¹⁻⁵).

Настоящее исследование посвящено изучению катехинов в зародышах чайных семян, а также в проростках в процессе их развития.

Для работы использовались чайные семена, собранные с хозяйственных плантаций Всесоюзного научно-исследовательского института чая и субтропических культур (Анасеули, Грузинская ССР). Очищенные от скорлупы семена намачивались в течение суток в воде, а затем высаживались в прокаленный кварцевый песок. Количественное определение катехинов производилось хроматографически по разработанному нами методу (⁶). Для извлечения катехинов материал многократно растирался с ацетоном. Ацетоновые вытяжки собирались вместе, свободным испарением при комнатной температуре их объем доводился до 0,5—1 мл (при навеске 0,1—0,5 г). На хроматографическую бумагу наносилось 30—100 μ л приготовленного таким образом ацетонового экстракта. В качестве свидетелей при идентификации катехинов служили дубильные вещества листьев чая. Обнаружение катехинов на хроматограммах, а также качественные пробы осуществлялись с помощью 1%-го раствора ванилина в концентрированной соляной кислоте (⁷).

Нам, как и другим исследователям (^{8, 9}), не удалось обнаружить катехины в семядолях ни в период покоя семян, ни на стадиях прорастания. В зародышах покоящихся семян были обнаружены вещества, дающие качественную реакцию на флороглюцин. Сухие зародыши предварительно обрабатывались смесью хлороформа с бензолом для удаления жира, полученная после этого ацетоновая вытяжка давала положительную реакцию с 1% ванилином в соляной кислоте. Однако попытки разделить и идентифицировать эти соединения пока не увенчались успехом. Вместе с тем, нам удалось количественно определить катехины после кратковременного замачивания семян. Зародыши анализировались после суточного выдерживания в воде семян, лишенных скорлупы и кожицы. На хроматограмме ацетонового экстракта зародышей были обнаружены три пятна, одно из которых соответствовало *l*-эпикатехину и *dl*-катехину, второе *l*-эпигаллокатехину и третье *l*-эпикатехингаллату. К *l*-эпигаллокатехину примыкал размазанный хвост. В сумме катехины составляли около 0,2 мг на 1 г сухого вещества. Таким образом, в зародышах чайных семян уже в период набухания можно обнаружить не только простые катехины, но и галлат.

Следующие количественные определения катехинов производились спустя 20 дней после посева семян. На этой стадии проростки имели длину 1—1,5 см, стебель начинал формироваться, но всходов еще не было. Проростки делились на две части: 1) корешок и 2) почка с черешками семядо-

ей. Оказалось, что на этой ранней стадии развития корешок отличается от остальной части проростка как количественным, так и качественным составом катехинов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание катехинов в проростках чайного растения
(в мг на 1 г сухого вещества)

Катехин	20-дневн. проростки		40-дневн. проростки			70-дневн. проростки			
	корешок	почка с семя- дольными чешуйками	корешок	околосе- мядольная часть	стебель	корешок	околосе- мядольная часть	нижняя часть стебля	верхняя часть стебля с листочками
-эпигаллокатехин	1,4	2,1	0,9	3,3	6,8	1,0	4,7	7,7	15,8
l-галлокатехин	0,9	1,5	1,1	2,7	5,5	1,0	—	3,0	следы
-эпикатехин	} 1,4	2,1	0,8	2,6	2,0	0,6	2,7	2,9	следы
l-катехин									
-эпигаллокатехингаллат	—	1,1	следы	1,6	23,0	—	следы	15,6	70,7
-эпикатехингаллат	—	1,5	следы	1,0	6,1	—	1,5	4,9	10,6
Сумма катехинов	3,4	8,3	2,8	11,2	43,4	2,6	8,9	34,1	97,1

Так, в корешке обнаружены лишь простые катехины. Кроме того, на хроматограмме имеется размытый хвост, примыкающий к l-эпигаллокатехину. В почке обнаруживаются все катехины, свойственные листу, но в ином соотношении. Так, в листе обычно более 60% от суммы катехинов составляют галлаты (¹⁰⁻¹²), в данном же случае на галлаты приходится лишь около 30%.

При дальнейшем развитии проростков наблюдается еще более резкое различие в содержании катехинов. Через 40 дней со дня посева появились всходы, проростки имели длину 8,5—9 см. Верхняя часть стебля содержала зачатки листочков, корешки были покрыты корневыми волосками. В опыте проростки делились на три части: 1) корешок, 2) околосемядольная часть (см. рис. 1) и 3) стебель. Части 40-дневных проростков по содержанию катехинов (табл. 2) резко отличаются друг от друга.

В стебле катехинов в 15 раз больше, чем в корне, и в 4 раза больше, чем в околосемядольной части. Соотношение катехинов в отдельных частях разное. В корне преобладают простые катехины, галлаты содержатся в виде следов. На хроматограмме имеется также упоминавшееся выше хвостобразное пятно. В околосемядольной части преобладают простые катехины. Что касается стебля, то соотношение катехинов в нем уже такое, как наблюдается обычно в чайном листе (¹⁰). Правда, общее содержание катехинов раза в 3—4 ниже.

Следующие опыты проводились с 70-дневными проростками. Длина растений составляла 12,5—17,5 см. Они имели уже три хорошо развитых листочка и верхушечную почку. Проростки делились на четыре части: 1) корешок, 2) околосемядольная часть, 3) нижняя часть стебля до листочков и 4) верхняя часть стебля с листочками (рис. 1).

Как видно из данных табл. 3, в 70-дневных проростках сумма катехинов увеличивается от корешка к молодому листоносному побегу. По составу катехинов корешки 70-дневных проростков мало отличаются от корешков

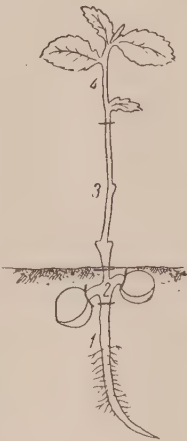


Рис. 1. 70-дневный проросток чая: 1 — корешок; 2 — околосемядольная часть, 3 — нижняя часть стебля, 4 — верхняя часть стебля с листочками

более молодых растений, в то время как в околосемядольных частях обнаружена разница. На этой стадии развития проростков появление новых органов — листьев — вызвало глубокие изменения в обмене веществ. Так, в листочках имеются лишь следы *dl*-галлокатехина, *l* — эпикатехина и *dl*-катехина. Одновременно накапливается большое количество *l*-эпигаллокатехингаллата. Его содержание составляет более 72% от суммы катехинов. Такого соотношения мы не могли обнаружить в листьях взрослого растения.

Итак, настоящим исследованием установлено, что катехины обнаруживаются в зародышах чайных семян в период замачивания. Развитие проростка сопровождается усилением синтеза катехинов, при этом уже на ранних стадиях развития имеется различие в содержании этих соединений между органами. Все это говорит о важной биологической роли катехинов в растениях.

Институт биохимии растений им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
23 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Бах, Сбор. тр. по химии и биохимии, 1950. ² В. И. Палладин, Изв. Росс. Акад. наук, № 1—8, 525 (1922). ³ А. И. Опарин, Биохимия чайного производства, сборн. 1, 6 (1935). ⁴ А. Л. Курсанов, Биохимия чайного производства, сборн. 5, 7 (1946). ⁵ Д. М. Михлин, Биологическое окисление, М., 1956. ⁶ К. М. Джемухадзе, Г. А. Шальнева, Биохимия, 20, 336 (1955). ⁷ А. Л. Курсанов, Биохимия, 6, 128 (1941). ⁸ В. Т. Гогия, Биохимия чайного производства, № 6, 70 (1950). ⁹ М. Н. Запрометов, Биохимия, 19, 599 (1954). ¹⁰ К. М. Джемухадзе, Г. А. Шальнева, ДАН, 99, № 6 (1954). ¹¹ М. Н. Запрометов, Биохимия, 17, 97 (1952). ¹² A. Bradfield, M. Penney, J. Chem. Soc., 1948, 2249.

В. А. БОБРОВ и М. Ф. НЕЙБУРГ

О ВЕРХНЕПЕРМСКИХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОЙ МОНГОЛИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 XII 1956)

До последнего времени сведения о наличии палеозойских углей в обширной южно-гобийской части Монгольской Народной Республики отсутствовали. Более того, в обзорных работах по ископаемым углям МНР указанная область отнесена к площадям, неперспективным в отношении поисков палеозойских углей (¹). Поэтому представляют несомненный интерес новые данные, касающиеся как вопросов угленосности верхнего палеозоя Южной Монголии, так и связанные с этим некоторые вопросы стратиграфии и палеогеографии данного участка Азии.

Верхнепалеозойские угленосные отложения в Южной Монголии обнаружены в котловине Табун-Тологой, вблизи оз. Улан-нур, примерно в 600 км югу от г. Улан-Батора. К. Д. Помазков, первый посетивший месторождение в 1940 г., дал высокую оценку качества углей и отнес их к юре.

В 1949 г. краткое описание угольного пласта, а затем установление коккуемости углей было сделано Н. А. Мариновым.

Б. А. Шевелев в 1954 г. в результате геологической съемки определил площадь распространения угленосных отложений приблизительно в 200—250 км². Для уточнения возраста угленосной толщи в 1953 г. были отобраны пробы на спорово-пыльцевой анализ, который проводился в Углетрографической лаборатории Красноярского геологического управления. Определены споры папоротникообразных (75,5%) и группа пыльцы типа саговниковых, гинкговых (13,5%). Часто встречаются: *Azonotriletes polypyrenus* Lub. (28%), *A. microrugosus minor* Lub. (10%), *A. macroplectus* Lub. (7,5%), *A. obtusosaetosus* Lub. (7%), *A. pulvigerus* Lub. (6%). В меньшем количестве: *Azonotriletes rectispinus* Lub. (4,5%), *A. parviverrucosus* Waltz (5%), *Zonotriletes micropunctatus* Lub. (4,5%), *Zonaletes uralensis* Lub. (4,5%), *Z. stipiticus* Lub. (2,5%), *Azonaletes caperatus* Lub. (5%), *A. retroflexus* (3,5%), *A. tunguskensis* Lub. (2,5%), *A. erosus* Lub. (2%). В единичных экземплярах: *Azonotriletes rotunda* Lub., *A. microrugosus* Hr., *Zonaletes rotatus* Lub., *azonaletes graber* Lub., *Pemphygaletes prolixus* Lub., *P. lepidus* Waltz. Выделенный спорово-пыльцевой комплекс наиболее близок спорово-пыльцевым комплексам верхней половины ерунаковской свиты Кузнецкого бассейна и верхов нарылковской свиты Минусинского бассейна, возраст которых считается верхнепермским. Наряду с этим среди небольшого количества растительных остатков из углистых алевролитов М. Ф. Нейбург были определены: *Noeggerathiopsis* sp., *Callipteris* sp. и *phenopteris* cf. *taiyuanensis* Halle, которые, по ее мнению, могут указывать на верхнюю пермь.

Таким образом, угленосные отложения табун-тологойского месторождения уже по данным 1953 г. по совокупности определений как спор и пыльцы, так и остатков листовой флоры, собранных в одной точке, оказались относящимися к верхней перми, а не к юре, как считалось ранее.

В 1955 г. месторождение дважды посетил В. А. Бобров. Им был составлен первый сводный разрез угленосной толщи, произведены послонные сборы флоры.

ры и по всему разрезу, начиная от его основания, отобраны пробы на спорово-пыльцевой анализ, а также установлено, что площадь развития угленосных отложений значительно больше, чем это казалось ранее. Разрез представляет довольно разнообразным по составу терригенным комплексом пород и характеризуется частой сменой литологических разностей по вертикали. Угленосная толща залегает на породах среднего и верхнего палеозоя, причем последние охарактеризованы богатой нижнепермской фауной брахиопод, мшанок и пелеципод. Разрез начинается мощным базальным конгломератом (до 200 м), содержащим в верхней части прослои и линзы грубозернистых косослоистых песчаников. Выше песчаники, алевролиты и аргиллиты переслаиваются с мощными пластами каменного угля, число которых достигает 17. В резко подчиненном количестве отмечаются мелкогалечниковые конгломераты, известняки, сферосидериты и сидериты. Мощность вскрытой части разреза угленосной толщи около 1000 м.

Данные спорово-пыльцевого анализа, проведенного Е. М. Андреевой на новом, более тщательно собранном материале, в целом, в том числе и в отношении верхнепермского возраста, подтвердили результаты изучения спор лабораторией Красноярского геологического управления и отличаются от последних главным образом большим количеством видов. При этом во всех изученных Е. М. Андреевой пробах основной комплекс спор оказался довольно однообразным, что не позволяет сейчас на основании спорового состава наметить отдельные стратиграфические горизонты.

Изучение обильных остатков листовой флоры, ее сравнение и палеогеографическая интерпретация выполнены М. Ф. Нейбург. В коллекции удалось определить 37 форм растений. Этот своеобразный комплекс флоры, наряду с уже известными формами, содержит ряд новых видов. Несмотря на это все же удастся установить как возрастное положение флоры, так и подметить ее связи с другими флорами позднего палеозоя Евразии. Основным фоном этого комплекса являются кордаитовые, представленные несколькими видами *Noeggerathiopsis*. Большое количество *Pecopteris* и несколько очень характерных *Callipteris*, хвощевые обычно в сохранности *Paracalamites*.

Табун-тологийская флора по своему элементарному составу оказывается довольно сложной. С одной стороны, в ней встречаются элементы, типичные для верхнепермских флор западной части Ангариды — для Кузнецкого, Тунгусского и Печорского бассейнов, как *Noeggerathiopsis aequalis* (Goepp. *Zal.*, *Lepeophyllum actaeonelloides* (Gein.) *Zal.*, *Pecopteris anthesisifolia* (Goepp.) *Zal.*, *Chiropteris* sp., *Comia* sp., *Pursongia mongolica* sp. nov., *Barrodacarpus* sp. nov., а с другой — формы, до сих пор известные только из верхней перми Дальнего Востока (р. М. Сица) — *Callipteris Sahni* *Zal.*, *C. orientalis* *Zal.*⁽²⁾. *Rhipidopsis tologojensis* sp. nov. из Монголии относится к типу *Rh. palmata* *Zal.*, известному из упомянутых верхнепермских наших флор. Встреченные в составе рассматриваемой флоры элементы мезозойского облика (*Cladophlebis*, *Ginkgoites* и др.) не дают оснований предполагать присутствие в данном разрезе слоев мезозойского возраста, так как эти элементы находятся здесь постоянно совместно с многочисленными остатками *Noeggerathiopsis*.

Из новых видов монгольской флоры следует отметить *Noeggerathiopsis subrotunda* sp. nov., некрупные, короткие листья которого, с широко закругленной верхушкой, очень похожи на листья *N. rotunda* Neub. (MS) из верхней перми Печорского бассейна, но монгольские короче и с более густым жилкованием. *Pecopteris Bobrovii* sp. nov. (рис. 1а) — с языковидными мелкими перышками, у которых боковые жилки вильчато делятся обычно только один раз. Из каллиптерид очень своеобразны *Callipteris confluent* sp. nov. (рис. 1б) — со значительно слившимися перышками и *C. (?) mongoliaensis* sp. nov. (рис. 1в) — с характерными лопастными базальными перышками. Большой интерес представляет обнаружение в табун-тологийской флоре *Pursongia mongolica* sp. nov. (рис. 1г) с боковыми жилками, отходящими от толстой средней жилки под острым углом и дихотомирующими д



Рис. 1. *a* — *Pecopteris Bobrovii* sp. nov., *б* — *Callipteris confluens* sp. nov., *в* — *Callipteris* (?) *mongoliaensis* sp. nov., *г* — *Pursongia mongolica* sp. nov. — Южн. Монголия, месторождение Табун-Тологой, P_2 ; *2* — *Pursongia tunguskana* sp. nov., Тунгусский басс. пр. берег р. В. Пелятки, в 3,2 км выше устья, пелятчинская свита, P_2 . Нат. вел.

трех раз. Однако местами жилки либо, изгибаясь, соприкасаются, либо одна из ветвей сливается с соседней, в результате чего кое-где возникает «петлевидное» жилкование в принципе такое же, как у *P. uralica* (Zal.) Neub. из нижней перми Урала, но с менее выраженной петлевидностью⁽³⁾. Гораздо больше сходства у монгольского вида с *P. tunguskana* Neub. (MS) из верхнепермской пеляткинской свиты Тунгусского бассейна (из колл. И. М. Фердана, 1955), но этому виду (рис. 1 д) вероятно свойственны меньшие размеры и более дугообразно отогнутые частые жилки. Таким образом, у всех трех видов этого рода, происходящих из очень удаленных друг от друга пунктов, наблюдается устойчивый характер жилкования: более выраженно петлевидный у нижнепермского представителя и более упрощенный с редкими петлями у верхнепермских видов.

В результате сравнительного изучения флоры из месторождения Табун-тологой Южной Монголии устанавливается, что несмотря на несколько своеобразный ее состав, она в целом относится к кузнечно-тунгусскому типу флоры и имеет верхнепермский возраст. Наличие в ее составе растений мезозойского облика дает основание говорить о верхах верхней перми и сопоставлять заключающие ее отложения в той или иной мере как с песчано-песчанцевой (сицинской) свитой южной части Дальнего Востока (р. М. Сица), так и с верхней частью ерунаковской свиты Кузбасса, в какой-то мере пеляткинской свитой Тунгусского бассейна и паэмбойской свитой Емюрского бассейна.

Что касается соотношения или связей этой монгольской флоры с катазиатской флорой соседнего Китая, то следует напомнить о флоре, в свое время обнаруженной Г. Бексвеллом южнее, в Сев.-Зап. Китае в хр. Нань-Шань, определенной Т. Галле. Здесь флора из нижнего слоя разреза — А относится к вестфальскому типу, из вышележащего слоя В к катазиатскому (пермь), а флора верхнего слоя С — кузнечного типа с *Callipteris* sp., *Iniopteris sibirica* Zal., *Brongniartites salicifolius* (Fischer) Zal., *Rhipidopsis inkgooides* Schmalh., *Zamiopteris glossopteroides* Schmalh., *Noeggerathiopsis calprata* Zal. и др. Этому комплексу, в основном верхнепермскому, последние две формы нам кажутся чуждыми, и уточнение их определений и положения в разрезе весьма желательно. Во всяком случае Галле на основании той, определенной им, флоры склонен к выводу о том, что кузнечная флора оложе катазиатской^(4,5). Это не совсем так, поскольку кузнечная флора азовозрастна и развивалась в течение всего верхнего палеозоя. Поэтому аньшаньская флора слоя С может соответствовать лишь позднему этапу развития кузнечной флоры, именно в пределах части верхнепермской свиты II или кольчугинской Кузнечного бассейна⁽⁶⁾. Вместе с тем эта флора слоя С по всей вероятности одновременно рассмотренной выше монгольской верхнепермской флоре. Нижние же слои разреза с катазиатской флорой в Нань-Шане, вероятно, соответствуют в табун-тологойском разрезе морской нижней перми. Морские водные пространства, существовавшие в верхнепермское — нижнепермское время на юге современной Монголии, по-видимому, и являлись препятствием для взаимного обмена нижнепермских флор кузнечного и катазиатского типов.

Только к концу палеозоя, по мере замыкания геосинклинали в области Монгольского и Гобийского Алтая (море Джизу Хонгер⁽⁷⁾), на данном участке Азии начал устанавливаться континентальный режим, благоприятный для расселения и развития растительности. В то же время в области современного Нань-Шаня засушливая обстановка (пестроцветная толща между слоями В и С) сменялась на более влажную. В этих условиях в верхней перми по крайней мере кузнечно-тунгусская флора стала распространяться с северо-запада к юго-востоку. Достигнув через современную Монголию Нань-Шаня, — эта поздняя верхнепермская флора (слой С) сменила здесь во времени катазиатскую пермскую флору (слой В).

Таким образом, новые материалы по пермской фауне и флоре, собранные Южной Монголии в районе Табун-Тологая, наряду с данными Бексвелла и

Галле из Нань-Шаня, представляют большой интерес для дальнейшего осуждения и выяснения намеченных здесь вопросов палеогеографии, границ распространения и характера контактов верхнепалеозойских флор кузнецко-тунгусского и катазиатского типов.

Геологический институт Академии наук СССР
и Восточная экспедиция
Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило
15 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. К. Шипулин, Тр. Монгольск. Ком. АН СССР, в. 7 (1954). ² М. Д. Залеский, Изв. АН СССР, ОМОН, № 2 (1929). ³ М. Ф. Нейбург, Сб. Вопросы геологии Азии, 1, 1954. ⁴ T. G. Halle, C. R. du 2 Congr. de Strat. Carbonifère, 1, 193. ⁵ H. C. Sze, Acta Palaeontol. Sinica, 1, № 4 (1953). ⁶ М. Ф. Нейбург, Палеонтология СССР, 12, ч. 3, в. 2 (1948). ⁷ Хуан-Бо-цин, Основные черты тектонического строения Китая, 1952.

С. М. ДОРОШКО

ФОРМИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР МИНУСИНСКОЙ ДЕПРЕССИИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 10 XII 1956)

В региональном тектоническом плане Минусинская депрессия входит в состав Саяно-Алтайской складчатой области и состоит из системы межгорных впадин, среди которых выделяются: Южно-Минусинская, Северо-Минусинская и Назаровская. Эта депрессия осложнена поперечными по отношению к ее оси, ориентированными в северо-восточном направлении поднятиями: Солгонским, Батеневским и Арга, которые и расчленяют Минусинскую депрессию на указанные выше впадины.

Проводившиеся нами в течение ряда лет в южной части Красноярского края работы позволили установить, что заложение Минусинской депрессии относится к началу нижнего девона, когда она впервые обозначилась как погружающийся участок Саяно-Алтайской складчатой области. Жесткий фундамент этой депрессии, по-видимому, уже тогда был расчленен на отдельные блоки, которые испытывали небольшие подвижки. Несколько раньше А. А. Беляковым и В. С. Мелещенко было высказано мнение, что формирование отдельных впадин Минусинской депрессии происходило в разное время: наиболее древней из них является Южно-Минусинская, которая заложилась в нижнем девоне, тогда как остальные заложились в более позднее время.

Построенные карты мощностей и фаций свидетельствуют о том, что в течение всего девонского и большей части нижнекаменноугольного времени на изученной территории устойчиво существовал прогиб, ориентированный в пределах большей части депрессии в северо-западном направлении и лишь на юго-западе имевший северо-восточную ориентировку. Таким образом, с момента заложения (нижний девон) и в продолжение всего девонского периода, а также в нижнекаменноугольную эпоху (по данным М. И. Грайзера) рассматриваемая территория представляла единый бассейн, в пределах которого формировался мощный комплекс осадочных образований среднего и верхнего палеозоя и частично мезозоя (2).

К концу варисской фазы складчатости (карбон — пермь) в результате еще более интенсивных блоковых подвижек, по всей вероятности, и произошло расчленение этой депрессии на отдельные впадины.

Анализ карт мощностей как для всей депрессии, так и для отдельных ее локальных поднятий, а также данные палеотектонического анализа свидетельствуют о том, что формирование локальных структур Минусинской депрессии началось в девонское время и продолжалось на протяжении большей части девонского времени и нижнего карбона. Наиболее интенсивные движения, приведшие их к современному виду, закончились, видимо, в варисскую эпоху (карбон — пермь).

В настоящее время накопился большой фактический материал, который свидетельствует о том, что формирование Минусинской депрессии и отдельных слагающих ее структурных элементов связано с глыбовыми перемеще-

ниями фундамента*. Некоторым подтверждением этого являются многочисленные флексуры и флексуриобразные перегибы, осложняющие локальные поднятия, а также борта впадин.

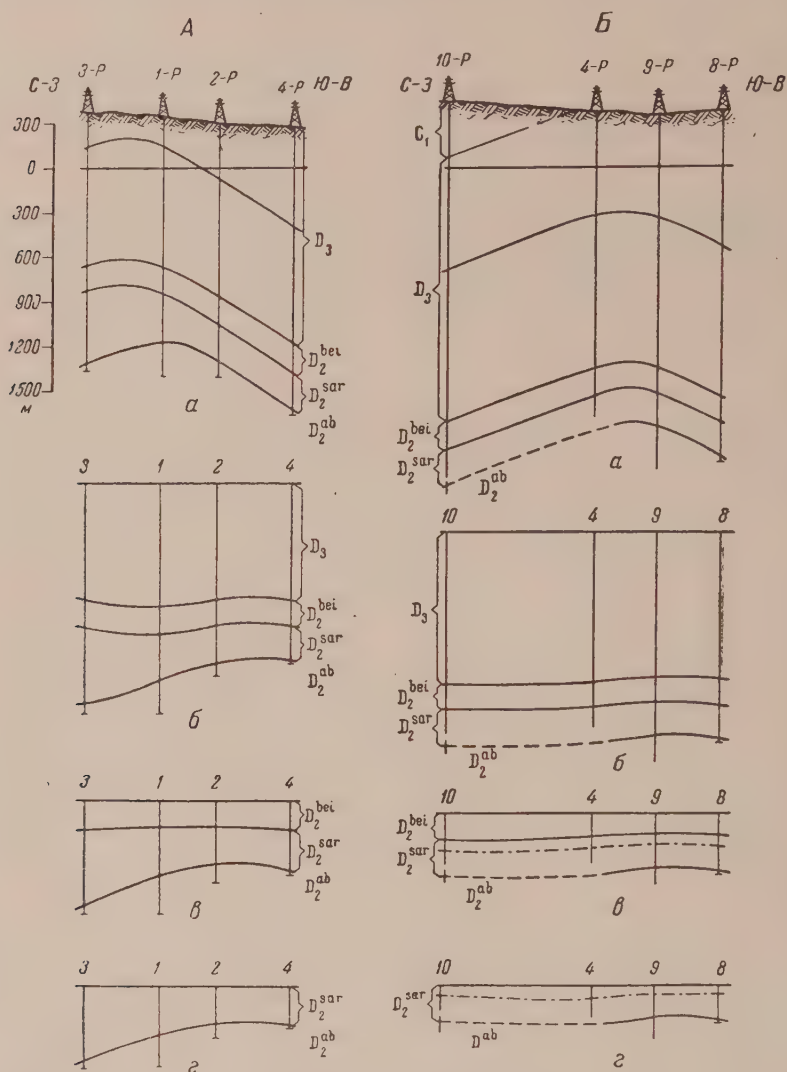


Рис. 1. Схема развития: А — Западно-Тагарская антиклиналь; Б — Быстрая антиклиналь; а — современная структура, положение кровли абаканской свиты; б — к концу отложения песчаника репера А (D_3); в — к концу бейского времени, г — к концу сарагашского времени

Связь дислокаций осадочных образований, выполняющих Минусинскую депрессию с глыбовыми перемещениями фундамента в значительной мере повлияла на ориентировку развитых в ее пределах локальных структур. Преобладающим является северо-восточное направление их осевых линий, но наряду с этим отмечаются также группы структур северо-западного почти меридионального простирания, располагающихся иногда взаимно перпендикулярно друг к другу.

* Эта мысль впервые высказана В. А. Обручевым (3). В дальнейшем она нашла подтверждение в исследованиях Н. А. Белякова и В. С. Мелешенко, И. В. Лучицкого, Б. Н. Красильникова, В. А. Кузнецова и др.

История развития некоторых локальных структур Минусинской депрессии рассматривается нами на примерах Западно-Тагарской и Быстрянкой антиклиналей. С этой целью прослежены условия залегания кровли баканской свиты (низы живетского яруса) к концу отдельных этапов среднего и верхнего девона для каждой из этих структур.

Западно-Тагарская антиклиналь расположена в правобережье р. Енисея, южнее г. Абакана. В сводовой ее части обнажаются красноцветы тубинской свиты (фаменский ярус).

Как видно на рис. 1 А, к концу сарагашского времени (живетский ярус) в пределах Западно-Тагарской площади уже существовало антиклинальное поднятие. Значительная мощность отложений сарагашской свиты, вскрытых скважиной № 3 (500 м), свидетельствует о том, что северо-восточное крыло этой структуры в период отложения осадков сарагашской свиты испытывало большее погружение по сравнению с ее юго-восточным крылом, где мощность аналогичных образований, судя по скважине № 4, составляет 260 м. Минимальная мощность описываемых отложений (250 м) вскрыта скважиной № 2.

Период накопления осадков бейской свиты (верхи живетского яруса) характеризуется медленными сравнительно равномерным опусканием дна бассейна, о чем свидетельствует незначительное изменение мощности отложений бейской свиты в пределах большей части Минусинской депрессии. Исключением является лишь ее юго-западный угол, где фиксируются сравнительно большие мощности описываемых отложений (до 315 м), что указывает на более интенсивное погружение этого участка.

В бейское время Западно-Тагарская антиклиналь (рис. 1 А, в) развивалась примерно в том же тектоническом плане с незначительным смещением свода в северо-западном направлении. По-прежнему максимальные мощности отложений бейской свиты фиксируются на крыльях (скважина № 3, 175 м; скважина № 4, 183 м) и минимальные в сводовой части (скважина № 1, 162 м).

Расчленение красноцветов верхнего девона, за исключением юго-западного угла депрессии, производится в значительной мере условно, поэтому во избежание каких-либо ошибок палеотектонические построения проводятся лишь для кровли репера А, выделенного в красноцветных образованиях верхнего девона.

Как видно на профиле, выравненном по кровле репера А (рис. 1 А, б), Западно-Тагарская антиклиналь в верхнедевонское время в своем развитии претерпела некоторые изменения. Характер изменения мощности верхнедевонских отложений свидетельствует о том, что колебательные движения в этот период носили здесь дифференцированный характер. Так, максимальное прогибание в этот период отмечается в районе скважины № 1, где фиксируется наибольшая мощность этих отложений (821 м), тогда как минимальные мощности отмечаются в скважинах № 4 (753 м), № 2 (764 м) и № 3 (789 м).

Современный структурный план Западно-Тагарского поднятия имеет несколько иные черты. Как видно на рис. 1 А, а, в отличие от ранних этапов развития этого поднятия, к концу верхнедевонского времени наблюдается значительное погружение юго-восточного крыла этой структуры, о чем свидетельствует максимальная вскрытая мощность верхнедевонских отложений в скважине № 4 (1447 м). Северо-западное крыло этой древней структуры в верхнедевонское время, по-видимому, испытывало подъем, что подтверждается значительно меньшими мощностями отложений верхнего девона в скважинах № 1 и 3 (около 1000 м). Таким образом, современная структура Западно-Тагарского поднятия представляется нам в виде симметричной брахиантиклинальной складки, свод которой по отложениям бейской свиты и верхнему девону несколько смещен.

Быстрянская брахиантиклиналь расположена северо-восточнее г. Абакана у с. Быстрей. Сводовая часть ее также складывается красноцветами турбинской свиты. Как видно на профиле (рис. 1 Б, г), проведенном вкрест простираения этой структуры, к концу сарагашского времени

кровля абаканской свиты была уже деформирована в пологое антиклинальное поднятие. В отличие от Западно-Тагарской брахиантиклинали, здесь отмечаются несколько меньшие мощности отложений сарагашской свиты, что, видимо, можно объяснить более интенсивным погружением первой. Однако план распределения мощностей остается таким же. По-прежнему минимальные мощности фиксируются в сводовой части Быстрянского поднятия (скважина № 9, 231 м) и несколько большие — на крыльях (скважина № 8, 242 м). В бейское время (рис. 1 Б, в) сохраняется та же закономерность, но резкого изменения мощностей, как и в пределах Западно-Тагарского поднятия, не наблюдается. Минимальные мощности по-прежнему фиксируются в сводовой части структуры (скважина № 9, 153 м), тогда как на крыльях мощности несколько увеличены (скважины № 10, 167 м, № 4, 172 м, № 8, 15 м). Отмечается небольшой прогиб в районе скважины № 4, что подтверждается несколько большей мощностью отложений бейской свиты (172 м). В верхнедевонское время (к концу отложения осадков репера А) формирование Быстрянской антиклинали происходило в том же тектоническом плане (рис. 1 Б, б). По-прежнему свод структуры расположен в районе скважин № 9, где вскрыта минимальная мощность верхнедевонских красноцветов (965 м). Несколько большие мощности отложений верхнего девона отмечаются на северо-западном крыле (№ 10, 1015 м, № 4, 1010 м) по сравнению с ее юго-восточным крылом (№ 8, 973 м), что, видимо, можно объяснить более интенсивным прогибанием этого участка.

Как видно на рис. 1 Б, а, современный структурный план Быстрянское поднятия также в значительной мере отличается от ранних этапов его развития. Судя по увеличению мощности верхнедевонских отложений на крыльях Быстрянской структуры, можно полагать, что в конце верхнедевонского времени отмечается более интенсивное погружение ее крыльев. В современном виде Быстрянское поднятие представляет асимметричную брахиантиклинальную складку, свод которой несколько смещен в северо-восточном направлении и расположен между скважинами № 4 и 9.

На основании всего вышеизложенного можно прийти к следующим выводам:

1. Формирование локальных структур Минусинской депрессии началось в нижнеживетское или даже доживетское время (эйфель?) и периодически продолжалось на протяжении остальной части девонского времени и, по-видимому, карбона.

2. Сокращение мощности девонских отложений в своде Западно-Тагарской и Быстрянской брахиантиклиналей и увеличение на крыльях дает основание полагать, что указанные антиклинальные поднятия формировались в процессе осадконакопления. По В. В. Белоусову¹⁾, — это так называемые прерывистые складки.

3. Судя по имеющимся данным, к таким структурам могут быть отнесены также Карасукская, Алтайская и Белоярская антиклинали, структура Абаканского сользавода и др.

4. Говоря о формировании такого типа структур, можно высказать предположение, что их развитие связано с подвижками небольших блоков, которые осложняют более крупные блоки, расчленяющие фундамент депрессии. Некоторым подтверждением справедливости этого вывода является наличие флексур на крыльях некоторых локальных поднятий, а также структур типа горстов и грабенов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники, М., 1954. ² С. М. Дорошко, Е. Ф. Чиркова-Залеская, Тр. Инст. нефти АН СССР, 5 (155).
³ В. А. Обручев, Геология Сибири, 2, Изд. АН СССР, 1936.

Л. М. ЛЕВИНА

О РАСЧЛЕНЕНИИ РАЗРЕЗА МОЗЫРСКОЙ ОПОРНОЙ СКВАЖИНЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 20 XII 1956)

Мозырская опорная скважина расположена в 26 км к юго-востоку от Мозыря в деревне Слободка Юровичского района. Глубина ее 2800 м. Обрана в 1954 г. Н. П. Фурсовой, по данным которой скважина прошла 30 м вертикальных отложений, 86 м палеогена, 84 м верхнего мела, 137 м юры и глубине 337 м вошла в толщу пестроцветных песчаноглинистых пород. 1609-метровая немая толща пестроцветов расчленена Н. П. Фурсовой на нижний триас (331 м мощности), верхнюю пермь (162 м), нижнюю пермь (9 м) и средний—верхний карбон (727 м). Триасовые отложения установлены по аналогии с фаунистическими охарактеризованными отложениями таса Прудовской и Ельской скважин, пермские — условно по сопоставлению с разрезами Домановичской и Черниговской скважин, а средний и нижний карбон — по аналогии с каменноугольными отложениями Днепро-Донецкой впадины.

На глубине 1946 м пестроцветные отложения сменяются толщей серых сланцев, переходящих на глубине 2513 м в соль. Толща сероцветных пород расчленена Фурсовой на нижний карбон (409 м) и верхний девон (158 м), причем девонские отложения выделены на основании спор (определения И. Кедо), а нижнекаменноугольные — по присутствию обугленных и пиризированных растительных остатков типа *Cordaites* sp., *Pteridorachis* sp., *Psarea cogniformis* Stockm. (определения А. Н. Криштафовича) и по геологическому сходству с фаунистически охарактеризованными отложениями Украины (Ромны, Исачки, Радченко, Михайловка). Солевая толща пройдена в интервале 2513—2800 м, причем скважина не прошла из нее.

Проведенное нами изучение кернового материала и шлифов, а также дополнительные минералогические и спорово-пыльцевые анализы показали, что расчленение Мозырской опорной скважины может быть сделано несколько иначе.

Изучение спорово-пыльцевого комплекса верхней части сероцветной толщи, произведенное М. Ф. Жарковой, выявило в образце с глубины 35—2449 м комплекс спор из группы *Triletes*, среди которых преобладают крошечные подгруппы *Leiotriletes* Naum., *Trachytriletes* Naum., реже — *anthotriletes* Naum. Значительным разнообразием представлены виды подгруппы *Lophotriletes* Naum., *Dictyotriletes* Naum. и новые подгруппы спор, стратиграфическое значение которых еще не установлено.

Встречаются формы *Hymenozonotriletes* aff. *rugosus* Naum., *Lophozonotriletes* *torosus* Naum. и *L.* aff. *lebedianensis* Naum. На глубинах 2156—2168 м, 2147—2156 м и 2147—2140 м обнаружены спорово-пыльцевые комплексы: включающие широкое вертикальное распространение микроспоры *Leiotriletes* Naum., *Trachytriletes* Naum., *Stenozonotriletes* Naum., *Lophotriletes* Naum. и споры *Hymenozonotriletes* aff. *commutatus* Naum., *Hymenozonotri-*

letes famenensis Naum., Lophozonotriletes curvatus Naum., L. lebedenensis Naum., Archaeotriletes sp., которые по мнению С. Н. Наумовой позволяют датировать возраст пород как данково-лебединский.

На глубинах 2086—2101 м, 2046—2057 м и 1995—2006 м обнаружены весьма близкие между собой комплексы, отличающиеся от нижележащих образцов большим разнообразием видов подгруппы Lophozonotriletes curvatus Naum., и Archaeotriletes solidus sp. nov., msc., а также появлением спор Simezonotriletes sp., Stenozonotriletes rarus Ischenko, St. limbosus (Andr. Ischenko и Euzonotriletes sectilis Ischenko, характерных, по данным А. М. Ищенко, для карбона.

В образце с глубины 1955—2006 м обнаружен комплекс спор, где наряду с типично девонскими встречаются споры Euzonotriletes sp., E. sectilis Ischenko, Hymenozonotriletes rugatus (Ibr.) Ischenko, Hym. aff. trigonus (Waltz.) Ischenko и Hym. tuberosus W., встречающиеся, как указывает А. М. Ищенко, в нижнем и среднем карбоне.

М. Ф. Жаркова считает, что поскольку момент появления указанных спор в настоящее время не установлен и преобладают споры верхнего девона, отложения на глубине 1955—2006 м следует датировать как верхний девон.

Учитывая все это, а также единый литологический и минералогический облик сероцветной толщ, мы считаем возможным всю ее отнести к верхнему девону и границу верхнего девона с карбоном провести на глубине 1946 м, где сероцветные породы сменяются красноцветными.

Выше, в интервале 1946—1420 м, мы выделяем толщу красноцветных песчаников с подчиненными прослоями песков, алевролитов и глин с обильными включениями обломков глин, кварца и кварцита. По минералогическому составу она отличается от выше- и нижележащих отложений и характеризуется полевошпатово-кварцевым составом пород.

По положению в разрезе между девоном и пермью, мы условно относим ее к карбону, не датируя ближе.

В интервале 1420—1280 м выделяется толща красноцветных глин и песчаников, местами с гипсовым и ангидритовым цементом. Эта толща отнесена нами к нижней перми по сопоставлению с разрезами Черниговской и Домановичской скважин, где нижнепермские отложения характеризуются присутствием галогенных — гипсово-ангидритовых пород и в Черниговской опорной скважине охарактеризованы фауной.

Минералогически песчаники этой толщ характеризуются полимиктовым составом и содержат, кроме кварца и полевых шпатов, обломки кремнистых пород, глин и песчаников.

Выше, на глубине 1280—598 м, залегает монотонная толща чередующихся красноцветных глин, песчаников и песков с подчиненными прослоями алевролитов, небольшими пачками известняков и пропластками углей и углистых глин.

Известняки и углистые образования характерны для фаунистически охарактеризованных верхнепермских отложений Домановичской скважины (1), с которыми мы и параллелизуем указанную толщу пород. По минералогическому составу эта толща полевошпатово-кварцевая с близким содержанием обоих компонентов. Тяжелая фракция характеризуется бедностью минералогического состава и преобладанием граната над цирконом.

Триасовые отложения мы выделяем в интервале 598—337 м. Пестроцветная толща песчаников и глин литологически четко расчленяется на две свиты — песчаную и глинистую, что хорошо увязывается с разрезами районов Копаткевичей, Ельска, Наровли и скважинами Домановичской и Прудовской и сопоставляется с Дроновской и Серебрянской свитами (Б. П. Стерлин) Днепровско-Донецкой впадины.

Минералогически обе толщ триаса однообразны. Легкая фракция состоит из кварца с небольшой примесью полевых шпатов (10—15%) и слюд (3—4%), а тяжелая характеризуется разнообразием минералов и резко выраженным преобладанием циркона над гранатом.

Итак, расчленение разреза Мозырской опорной скважины представляется следующим виде:

Четвертичные	0—30 м	
Третичные	30—116 м	
Мел верхний	116—200 м	
Юра	200—337 м	
Триас {серебрянская свита	337—442 м	(337—668 м)*
{дроновская свита	442—598 м	
Пермь верхняя	598—1280 м	(668—830 м)
Пермь нижняя	1280—1420 м	(830—1019 м)
Карбон	1420—1946 м	(C ₃ +C ₂ 1019—1946 л.
		C ₁ 1946—2355 м)
Девон верхний	1946—2800 м	(2355—2800 м)

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Е. Лапчик, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1955).

* В скобках везде мощность слоя по Н. П. Фурсовой.

Н. А. МАХНАЧ

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СПОРОВО-ПЫЛЬЦЕВЫХ СПЕКТРОВ ИЗ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БЕЛОРУССИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 19 XII 1956)

На протяжении 1949—1956 гг. нами изучались пыльца и споры из плейстоценовых отложений Белоруссии.

В конце третичного периода, как можно судить по результатам спорово-пыльцевого анализа, в растительном покрове Белоруссии среди типичных представителей четвертичного времени произрастали растения, которые не встречаются больше в современной флоре. Растительность предледникового времени характеризовалась широким развитием сплошных лесов, представленных разнообразными лиственными и хвойными породами, часть из которых (орех, гикори, лапина, сумах, бук, нисса, падуб, тисс, тсуга и др.) свидетельствуют о достаточно мягком климате.

Первое древнее оледенение (гюнц?), покрывавшее большую часть Белоруссии в начале плейстоцена, не оказало значительного влияния на растительность, и после отступления льдов здесь произрастали в основном хвойные леса с примесью березы, ольхи и некоторых представителей мезофильной флоры.

Спорово-пыльцевые спектры из межморенных отложений древней эпохи характеризуются присутствием в их составе значительного количества пыльцы третичных растений (*Juglandaceae*, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Pinus* sect. *strobilus*, *Ilex*, *Rhus*, *Nyssa* и др.), имеющей обычно различную сохранность. Это обстоятельство свидетельствует о том, что одна часть пыльцы (хорошей сохранности) синхронна осадку, а другая (сильно уплотненная, с разрушенной экзиной) — переотложенная.

Отложения, разделяющие морены древней эпохи, которые М. М. Цапенко⁽⁸⁾ именует межледниковыми образованиями второй половины древней эпохи, охарактеризованные этим типом диаграмм (I тип), достаточно хорошо выдерживаются на больших площадях как на территории Белоруссии, так и в Западной Европе. Они соответствуют сандомирскому (1-му межледниковому) интергляциалу в схеме А. И. Московитина⁽⁷⁾, а также сопоставляются с 1-м межледниковьем древнечетвертичного времени Г. Гамса⁽⁹⁾, мизернским межледниковьем В. Шафера, межледниковьем Тегелена Ван-Дер-Влерка⁽¹⁰⁾ и Тегеленом (?) П. Вольдштедта⁽¹¹⁾.

II тип диаграмм характеризует собой межледниковые отложения начала средней эпохи (миндель—рисс). Спорово-пыльцевые спектры из отложений данного отрезка времени уже несколько ближе к современным, однако содержат еще в своем составе третичные реликты. Это говорит о том, что элементы третичной флоры продолжали оставаться в составе фитоценозов довольно долгое время.

Диаграммы из межледниковых отложений начала средней эпохи обладают, как это было отмечено еще В. П. Гричуком^(1, 2), следующими признаками: 1) присутствие по всему разрезу значительных количеств пыльцы хвойных пород (ель, пихта, сосна); 2) наличие в средней части диаграммы резко выраженного максимума пихты, сменяющегося вверх по разрезу максимумом граба; 3) характерная последовательность размещения максимумов содержания пыльцы березы, ели, пихты, граба, сосны, березы.

Спорово-пыльцевые диаграммы II типа показывают, что в период от начала таяния ледника, предшествовавшего данному межледниковому времени, до наступления максимального (рис. 1) оледенения в растительном

окрове Белоруссии можно выделить 5 лесных фаз: 1) фаза березовых лесов; 2) фаза еловых лесов; 3) фаза смешанных хвойно-широколиственных лесов и орешника; 4) фаза смешанных сосново-березовых лесов; 5) фаза березовых лесов.

По составу заключенной в них флоры межледниковые отложения начала средней эпохи, как и в схеме М. М. Цапенко, сопоставляются с миндель-рисскими отложениями Г. Ф. Мирчинка^(5, 6), с отложениями окско-днепровской межледниковой эпохи К. К. Маркова⁽⁴⁾, лихвинско-днепровского межледниковья В. П. Гричука, лихвинского (миндель-рисского) межледниковья А. И. Москвитина. В Польше данному межледниковому горизонту соответствует мазовецкое I межледниковье В. Шафера, в Германии — большое межледниковье Г. Гамса, Грахмана и Кейльгака, а в Голландии — геддское межледниковье Ван-Дер-Влерка.

Непосредственно на морене максимального оледенения средней эпохи (рисс I) залегают флювиогляциальные пески, перекрывающиеся речными, озерными, реже болотными отложениями. Последние характеризуются холодными спектрами (пыльца сосны, ели, березы, ольхи, ивы и представителей сибирских растений), выделенными нами в III тип диаграмм. В результате послойного изучения аллювиально-озерно-болотных отложений средней эпохи (рисс I—рисс II) для этого отрезка времени отмечена неоднородная смена лесных фаз в следующем порядке: 1) фаза сосново-березовых лесов; 2) фаза смешанных лесов; 3) фаза березово-сосновых лесов.

В отложениях, разделяющих морены средней эпохи, обычно отмечаются остатки *Pinus sibirica*, *Abies*, *Larix*. Почти постоянное присутствие последних в рассматриваемых отложениях и отсутствие их в других этажах четвертичной толщи Белоруссии показывает, что остатки этой растительности имеют стратиграфическое значение.

Межморенные отложения средней эпохи, характеризующиеся диаграммами III типа, по своему стратиграфическому положению могут быть сопоставлены с отложениями одинцовского века А. И. Москвитина, днепровско-московского межледниковья Н. Н. Соколова и днепровско-московской станции К. К. Маркова.

Начало новой эпохи (рисс — вюрм) характеризуется IV типом диаграмм, которые резко отличаются от всех остальных спорово-пыльцевых диаграмм плейстоцена. Характерной особенностью данного типа диаграмм является наличие в них двух климатических оптимумов. Спорово-пыльцевые диаграммы нижней большей части межледникового разреза объединены рядом общих признаков, которые были частично намечены еще В. С. Доктуровским⁽³⁾, а затем на основании большого фактического материала четко сформулированы В. П. Гричуком. Главные из них заключаются в следующем: 1) наличие резко выраженного максимума пыльцы широколиственных пород; 2) присутствие в большом количестве пыльцы орешника, которая образует свой максимум в горизонтах между максимумами пыльцы дуба и липы; 3) расположение максимумов содержания пыльцы широколиственных пород (снизу вверх) в ряду дуб—липа—граб.

Преобладающими компонентами спектров верхнего теплого отрезка межледниковья является пыльца граба, реже дуба и липы, березы и сосны. Промежуточное похолодание в середине между двумя оптимумами не равноценно оледенению, а может быть рассмотрено как результат временного ухудшения климатических условий.

На основании большого количества изученных разрезов для межледниковья начала новой эпохи, включая и перигляциальные отрезки времени, установлена следующая смена фаз: 1) фаза березового редколесья; 2) фаза хвойных (сосновых) лесов; 3) фаза широколиственных лесов с 4 подфазами (дубовых лесов, липово-дубовых лесов с орешником, грабово-липовых лесов и грабовых лесов; 4) фаза елово-грабовых лесов; 5) фаза хвойных (сосновых) лесов; 6) фаза смешанных хвойно-широколиственных и грабовых лесов; 7) фаза березово-сосновых лесов; 8) фаза «приледниковой растительности».

Диаграммы IV типа, полученные из межледниковых отложений начала новой эпохи территории Белоруссии, хорошо сопоставляются с диаграммами из отложений росс-вюрмской межледниковой эпохи Г. Ф. Мирчинка, днепровско-валдайской межледниковой эпохи К. К. Маркова, В. П. Гричука и др., микулинского межледниковья А. И. Москвитина, мазовецкого II межледниковья В. Шафера, росс-вюрмского межледниковья Г. Гамса и эемскими морскими слоями П. Вольдштедта и Ван-Дер-Влерка.

К середине новой эпохи территория Белоруссии освободилась от ледяного покрова. В оставшихся многочисленных котловинах и в переуглубленные долины и ложбины стока ко времени новой подвижки льдов накопились озерные, аллювиальные и болотные осадки. На водоразделах в это время образовались погребенные почвы. По крупным рекам Белоруссии соответствующие отложения часто вскрываются в разрезах первых надпойменных террас. Отложения этого горизонта, охарактеризованные V типом диаграмм, свидетельствуют о растительности весьма близкой к современной, даже несколько более холодолюбивой, что позволяет предполагать более континентальный климат, чем сейчас в Белоруссии.

На основании спорово-пыльцевых диаграмм из непокрытых моренных отложений новой эпохи мы получили возможность выделить 3 лесные фазы, которые по мере отступления последнего ледника новой эпохи сменяли друг друга в следующем порядке: 1) фаза березово-сосновых лесов; 2) фаза смешанных (хвойных) лесов; 3) фаза березовых лесов.

Сопоставление спектров оптимальной фазы данного отрезка времени со спектрами позднеледниковых отложений Восточно-Европейской равнины, когда ледниковый покров еще сохранялся в Скандинавии, позволяет предполагать наличие ледяных масс к северу от территории Белоруссии даже в наиболее теплый отрезок данного времени.

Отложения, характеризующиеся V типом диаграмм, по своему стратиграфическому положению могут быть сопоставлены с молодо-шекснинскими образованиями А. И. Москвитина. Но спорово-пыльцевые спектры, которыми А. И. Москвитин характеризует данные отложения, резко отличаются от полученных нами. Это вызывает некоторое сомнение в правильности приведенного выше стратиграфического сопоставления.

Сравнивая спектры из отложений описываемого стратиграфического горизонта в северной и средней частях Белорусской ССР, можно отметить, что границы растительных зон в соответствующий отрезок времени приближались к современным, тогда как для более древних отложений однотипные спорово-пыльцевые диаграммы известны на значительных территориях. Видимо растительные зоны тогда были шире, и однообразный характер растительного покрова сохранялся на больших пространствах.

Таким образом, в результате сопоставления спорово-пыльцевых диаграмм, полученных по большому числу разрезов, расположенных в различных местах Белоруссии, а также по смежным и довольно отдаленным областям, в настоящее время возможна корреляция различных стратиграфических горизонтов четвертичной толщи на большом расстоянии.

Институт геологических наук
Академии наук БССР

Поступило
17 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Гричук, Тр. Конфер. по спор.-пыльц. анализу 1948, М., 1950, ² В. П. Гричук, Тр. Инст. геогр. АН СССР, 46 (1950). ³ В. С. Докторовский, Бюлл. ком. по изуч. четверт. периода, № 2 (1930). ⁴ К. К. Марков, Очерки по географии четвертичного периода, М., 1955. ⁵ Г. Ф. Мирчинк, Природа, № 7—8 (1928). ⁶ Г. Ф. Мирчинк, Геол. вестн., 7 (1929). ⁷ А. И. Москвитин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1954). ⁸ М. М. Цапенко, Тр. 2 регион. совещ. по изуч. четверт. отлож. Прибалтики и Белоруссии, Вильнюс, 1957. ⁹ H. G a m s, Experientia, 10, 357 (1954). ¹⁰ J. M. Van der Vlerk, Proc. Sect. Sci., 56, ser. B., Phys. Sci., Koninkl. Nederland. Acad. van Wetensch., Amsterdam, 1953. ¹¹ O. W o l d s t e d t, Norddeutschland und angrenzende Gebiete im Eiszeitalter, Stuttgart, 1955.

М. Г. МИРОНОВА и Д. Л. СТЕПАНОВ

ВОЗРАСТЕ МЕРГЕЛИСТОГО ГОРИЗОНТА НИЖНЕПЕРМСКОЙ ТОЛЩИ ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 14 XII 1956)

Одним из наиболее спорных вопросов стратиграфии пермских отложений Печорского угольного бассейна до последнего времени оставался вопрос о возрасте так называемого мергелистого горизонта, представляющего из себя мощную толщу терригенных осадков, известной в литературе под именем юнь-ягинской, или подугленосной, свиты, которую правильно, однако, рассматривать как серию. Последняя в целом относится к нижнему отделу пермской системы, но возраст отдельных ее членов, и в частности мергелистого горизонта, вызывает существенные разногласия. Между тем выяснение геологического возраста мергелистого горизонта важно для уточнения стратиграфического положения подугленосной серии в целом, так как оно позволит установить нижнюю возрастную границу последней. Кроме того, аналоги мергелистого горизонта имеют широкое распространение в разрезах нижней перми Советской Арктики и далеко за пределами Печорского бассейна. В частности, работами В. И. Устрицкого установлены на Пай-Хое и указываются этим же автором на Восточном Таймыре (5).

Большинство исследователей относило до последнего времени мергелистый горизонт к артинскому ярусу. При этом некоторые авторы, основываясь на батрологическом положении мергелистого горизонта в основании артинской терригенной серии, считают его соответствующим низам артинского яруса (1,2). Другие исследователи, как например С. В. Максимова, исходя из состава фаунистического комплекса мергелистого горизонта, особенно присутствующих в нем амmonoидей, склонялись к верхнеартинскому его возрасту. Аналогичную точку зрения высказал и один из авторов настоящей статьи (4), который основывался при этом на списке фауны, приведенном в работе трех авторов (1), и в частности на отмеченном ими присутствии в мергелистом горизонте такой характерной верхнеартинской формы, как *Helicoprion bessonowi* Karp.

Существенно иную оценку возраста мергелистого горизонта для разрезов Пай-Хоя недавно дал В. И. Устрицкий, отнесший его, главным образом на основе анализа брахиоподового комплекса, к сакмарскому ярусу.

В настоящем сообщении излагаются результаты обработки фауны мергелистого горизонта по материалам из стратотипического разреза р. Воркуты, полученным при специальных полевых исследованиях одним из нас (М. Г. Мироновой) в 1954 г. В обработке палеонтологического материала авторам оказали существенную помощь В. Е. Руженцев, определивший амmonoидей и А. Д. Миклухо-Маклай, которому принадлежат определения брахиопод. Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность указанным лицам.

В воркутском разрезе мергелистый горизонт залегает с резким контактом, но без видимого углового несогласия на известняках, относящихся, по видимому, к среднему карбону или же к самым низам верхнего. Сам

мергелистый горизонт представляет маломощную (12 м) пачку слоев и делится на две части: нижнюю, сложенную переслаиванием глинистых известняков, мергелей и глинистых сланцев, и верхнюю, состоящую из массивных глинистых известняков.

Фаунистически эти отложения хорошо охарактеризованы преимущественно брахиоподами, скопления раковин которых приурочены главным образом к прослойкам глинистых известняков, часто переполненных их створками.

Комплекс брахиопод довольно разнообразен, включая свыше 25 видов. Характерной его особенностью является мелкорослость. Последняя проявляется, с одной стороны, в преобладании видов, отличающихся малыми размерами вообще. С другой стороны, здесь присутствует ряд видов, представители которых обычно достигают средней величины, но в данном случае характеризуются карликовыми размерами. К последним относятся *Linoproductus ufensis* (Fred.), *Muirwoodia artiensis* Tchern. и *Neophricodothyris rostrata* Kut.

Эти особенности облика брахиоподового комплекса свидетельствуют о своеобразии условий осадконакопления, скорее всего о вязком неустойчивом характере донных грунтов, исключавшем возможность обитания на них крупных тяжелых форм.

Кроме брахиопод в мергелистом горизонте встречены немногочисленные фораминиферы из рода *Nodosaria* и аммоноидеи.

Общий список фауны мергелистого горизонта представляется в следующем виде.

Фораминиферы (определения А. Д. Миклухо-Маклая): *Nodosaria* cf. *clavatoides* Raus., *N. aff. parva* Lip. Брахиоподы (определения авторов): *Chonetina minima* (Krot.), *Ch. pseudotrapezoidalis* (Milor.), *Productus* cf. *neoinflatus* Lich., *Echinoconchus sterlitamakensis* Step., *Pustula cristatituberculata* (Kozl.), *Linoproductus achunowensis* Step., *L. ufensis* (Fred.), *Cancrinella cancriniformis* (Tschern.), *Plicatifera neoplicatilis* Step., *Muirwoodia artiensis* (Tschern.), *Marginifera kolwae* Step., *M. stuckenbergiana* (Krot.), *M. cf. pseudoartiensis* (Stuck.), *Wellerella* (?) *rudnevi* (Fred.), *Camarophoria karpinskii* Tschern. и др. Аммоноидеи (определения В. Е. Руженцева): *Neopronorites rotundatus* (Max.), *Juresanites* sp., *Neoglyphyrites satrus* (Max.).

Приведенный состав фаунистического комплекса мергелистого горизонта не дает вполне однозначного ответа на вопрос о его возрасте. Напротив, отдельные элементы этого комплекса дают в этом отношении даже противоречивые показания. Так, А. Д. Миклухо-Маклай считает, что фораминиферы, встреченные в мергелистом горизонте, указывают скорее всего на его артинский или верхнесакмарский возраст, по заключению же В. Е. Руженцева аммоноидеи представлены характерными формами ассельского комплекса; таким образом устанавливается присутствие аналогов швагеринового горизонта.

Столь же противоречивым в отношении возможных выводов о возрасте является и список брахиопод. Взятый в целом, последний поражает необычным сочетанием, с одной стороны, форм, характерных для уральского (ассельского) и даже гжельского ярусов, а с другой—форм, обычно встречающихся в верхней половине сакмарского и в артинском ярусах. В комплексе брахиопод мергелистого горизонта намечаются следующие группы.

Первая группа включает виды широкого стратиграфического распространения, встречающиеся как в верхнем карбоне, так и в нижней перми. К ним относятся *Echinoconchus sterlitamakensis* Step., *Cancrinella cancriniformis* Tschern., *Rhynchopora nikitini* Tschern., *Neophricodothyris asiatica* Chao.

Вторую группу составляют виды, характерные для уральского (ассельского) и верхов гжельского ярусов. Сюда могут быть отнесены *Linoproductus achunowensis* Step., *Muirwoodia* cf. *pseudoartiensis* Stuck., *Wellerella*

rudnevi Fred., *Spiriferella gjeliensis* Step., *Neophricodothyris rostrata* t.

Третью возрастную группу образуют виды, обычно характеризующие нижнюю часть сакмарского и артинский ярусы. К ним принадлежат *Chonetina minima* (Krot.), *Chonetes pseudotrapezoidalis* Milor., *Linoproductus ufensis* Fred., *Muirwoodia artiensis* (Tschern.), *Marginifera kolwae* Step., *Stuckenberghiana* (Krot.), *Spirifer holzapfeli* Tschern., *Brachythyris panduriformis* (Tschern.). Последнюю группу составляют новые виды, впервые описанные из мергелистого горизонта и не могущие пока быть использованными для оценки его возраста (*Spirifer vorcutensis* Mironova (sp. nov.) *Martinia sinuata* Mironova (sp. nov.).

Такое сочетание в брахиоподовом комплексе мергелистого горизонта одновременно уральско-гжельских форм с сакмаро-артинскими было бы весьма трудно объяснить, если бы в процессе послыстных сборов фауны (М. Г. Миронова) не удалось установить определенную закономерность распределения отдельных элементов этого комплекса по разрезу. Оказалось, что в нижней части мергелистого горизонта основной фон комплекса брахиопод составляют следующие виды: *Chonetina minima* (Krot.), *Linoproductus achunowensis* Step., *Spiriferella gjeliensis* Step. и *Martinia sinuata* Mironova (sp. nov.), которые представлены значительным числом экземпляров. Здесь же встречены *Muirwoodia pseudoartiensis* (Stuck.), *Marginifera cancriniformis* (Tschern.) и *Spirifer vorcutensis* Mironova (sp. nov.). Из перечисленных видов *Linoproductus achunowensis* Step. и *Spiriferella gjeliensis* Step. были описаны впервые из ташлинской свиты Горной Башкирии, имеющей гжельский возраст, и ахундовской свиты (гора Сатра) Пермского плато⁽³⁾, отвечающей нижней и средней зонам швагеринового горизонта. Последующие находки этих видов подтвердили их приуроченность к гжельским и нижнешвагериновым слоям, выше которых они пока не были встречены. Аналогичное стратиграфическое распространение имеет и *Muirwoodia pseudoartiensis* (Stuck.). Поэтому присутствие этих видов совместно с некоторыми формами более юного облика дает основание считать, что нижняя часть мергелистого горизонта относится к уральскому (ассельскому) ярусу, скорее к его нижней половине, и, возможно, включает также аналоги слоев, переходных к гжельскому ярусу. С такой оценкой возраста низов мергелистого горизонта вполне согласуется и приведенное выше заключение В. Е. Руженцева, сделанное на основании определения аммоноидей.

Верхняя часть мергелистого горизонта содержит более разнообразный комплекс брахиопод, чем нижняя. В этой части разреза встречены следующие виды: *Chonetina pseudotrapezoidalis* (Milor.), *Linoproductus ufensis* (Fred.), *Productus* cf. *neoinflatus* Lich., *Pustula cristato-tuberculata* Kozl., *Echinoconchus sterlitamakensis* Step., *Plicatifera neoplicatilis* Step., *Muirwoodia artiensis* (Tschern.), *Marginifera stuckenberghiana* (Krot.), *M. kolwae* Step., *Camarophoria karpinskii* Tschern., *Wellerella* (?) *rudnevi* (Fred.), *Spirifer holzapfeli* Tschern., *Brachythyris panduriformis* (Kut.), *B. cf. ufensis* (Tschern.), *Martinia juresanensis* Step., *Hemiptychina orientalis* Tschern. Все названные виды за исключением *Echinoconchus sterlitamakensis* Step. и *Martinia juresanensis* Step. на Урале появляются в отложениях не древнее тастубского горизонта. Некоторые же, как *Chonetina pseudotrapezoidalis* (Milor.), *Linoproductus ufensis* (Fred.) и *Muirwoodia artiensis* (Tschern.), были известны до сих пор лишь из отложений артинского яруса. Таким образом, брахиоподовый комплекс мергелистого горизонта определяет его возраст в основном как сакмарский и, может быть, даже отчасти нижнеартинский, что согласуется с оценкой А. Д. Миклухо-Маклая по фораминиформам.

Приведенные данные, как нам представляется, достаточно определенно свидетельствуют о соответствии мергелистого горизонта по меньшей мере тем ярусам нижней перми—уральскому (ассельскому) и сакмарскому,

если в качестве границ карбона и перми принимать подошву швагеринского горизонта.

Подтверждением уральско-сакмарского возраста мергелистого горизонта может служить нахождение в покрывающих его слоях аргиллитового горизонта представителя аммоноидей *Uraloceras involutum* (Voin.), встречающегося как в сакмарском, так и в артинском ярусах.

Единственным противоречием предлагаемой нами оценке возраста мергелистого горизонта как уральско-сакмарского и отчасти нижнеартинского является существующее в литературе указание на нахождение в нем зубной спирали *Helicorion bessonowi* Karp. В связи с этим приходится отметить, что наша попытка найти подтверждение этого факта не увенчалась успехом. Никаких точных и достоверных указаний на действительное нахождение в мергелистом горизонте зубной спирали *Helicorion*, так же как и самого воркутского экземпляра, якобы определенного А. П. Карпинским, не удалось обнаружить. В связи с этим не исключена возможность, что воркутский экземпляр *Helicorion*, фигурирующий в литературе, происходит из более высоких частей разреза, чем мергелистый горизонт.

Заслуживает внимания также то обстоятельство, что столь маломощная пачка слоев, как двенадцатиметровый мергелистый горизонт, соответствует по меньшей мере двум ярусам нижней перми. Это тем более примечательно, что вышележащие артинский и кунгурский ярусы представлены многосотметровыми толщами терригенных пород. Таким образом, мы должны констатировать для Воркутского района чрезвычайно замедленное осадконакопление в течение уральского (ассельского) и сакмарского веков. В этом отношении можно усмотреть некоторую аналогию с зоной глубоководных осадков нижней перми, установленной И. В. Хворовой в Ишимбайском Приуралье⁽⁶⁾. В этом районе батинальные сакмарско-артинские отложения представлены также известняками, доломитами и мергелями со спикулами губок и достигают всего нескольких десятков метров мощности, в то время как в непосредственном соседстве, в зонах накопления рифовых фаций и нормальных слоистых известняков, мощность синхроничных осадков достигает многих сотен метров (1000—1200 м).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
14 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Г. Войновский, В. В. Погоревич, О. Л. Эйно́р, Сов. геол. № 33 (1948). ² Т. Н. Пономарев, Тр. ЦНИГРИ, в. 109 (1938). ³ Д. Л. Степанов, Тр. ВНИГРИ, в. 22 (1948). ⁴ Д. Л. Степанов, Тр. ВНИГРИ, в. 54 (1951). ⁵ В. И. Устрицкий, ДАН, 105, № 4 (1955). ⁶ И. В. Хворова, ДАН, 51 № 9 (1947).

П. А. МЧЕДЛИШВИЛИ

ВОЗРАСТЕ ФЛОР АМВРОСИЕВКИ И КРЫНКИ В СВЯЗИ С НОВЫМИ
ДАННЫМИ О ТОРТОНСКОЙ ФЛОРЕ ОКРЕСТНОСТЕЙ г. ЛЬВОВА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 20 XII 1956)

В конце прошлого столетия в окрестностях г. Львова на Кортумовой г. А. М. Ломницкий открыл богатое месторождение тортонской флоры. Палеоботанические материалы Кортумовой горы хранятся во Львовском естественно-историческом музее Академии наук УССР; они содержат около 750 штук с отпечатками листьев хорошей сохранности, и по ним были определены следующие ископаемые растения: *Pinus* sp., *Phragmites oeningensis* A. Br., *Cyperaceae* sp., *Smilax grandifolia* Ung., *Salix angata* Web., *S. tenera* A. Br., *Populus balsamoides* Goepp., *P. mutabilis* Heer, *Myrica deperdita* Ung., *M. lignitum* (Ung.) Sap., *M. salicina* Ung., *M. Studeri* Heer, *Myrica* sp., *Pterocarya castaneaefolia* (Goepp.) Schlecht., *Fraxinus acuminata* A. Br., *J. Parschlugiana* Ung., *Carya bilinica* Ung., *Fraxinus grandis* Ung., *Corylus avelana* L., *C. insignis* Heer, *Betula prisca* Heer, *B. macroptera* Ung., *Alnus Kefersteinii* Ung., *A. nostratum* Ung., *Fagus deucalionis* Ung., *F. orientalis* Lipsky fossilis Palib., *Castanea avia* Ung., *Quercus Drymeja* Ung., *Q. furcinervis* (Rossm.) Heer, *Q. pseudo-castanea* Goepp., *Q. pseudo-alnus* Ett., *Quercus* sp. и др.

Как видно из списка, во львовской флоре в количественном отношении преобладают листопадные растения, однако большинство из них относится к теплолюбивым формам. В то же время, во львовской флоре значительная часть принадлежит и вечнозеленым узколиственным растениям, и как по составу, так и по морфологическим признакам растений львовская флора отражает условия, близкие к климату сухих субтропиков. Этому выводу совсем противоречит наличие во львовской флоре влаголюбивых элементов, как например *Pterocarya*; эти элементы указывают лишь на наличие в то время отдельных фитоландшафтов влажного местообитания. Тортонский флористический комплекс г. Львова несомненно отражает характер растительности побережья лимана или приаса в условиях климата сухих субтропиков; на прибрежноморские условия захоронения львовской флоры указывают находки литотамниев совместно с остатками наземных растений. Тот факт, что последние имеют хорошую сохранность и не несут следов выноса на значительные расстояния.

Тортонские отложения с растительными остатками в настоящее время обнажаются на Кортумовой горе очень плохо — видимо, за истекшее время они оказались плотно задернованными. Однако по простиранию отложения, слагающие Кортумовую гору, вскрываются хорошо у старого кладбища, на восточной окраине г. Львова.

В результате обследования этого разреза, в чем мне оказал большую помощь Л. Н. Кудрин, было установлено, что штуфы с растительными остатками по литологическим признакам относятся к нижней и средней частям нижнего тортоня, но ни в коем случае не выходят за пределы третьего, и верхнелитотамниевых, горизонтов по стратиграфической схеме Запад-

ной Украины (¹). В этом не приходится сомневаться, так как здесь обнаружены и более древние слои тортонского яруса, а также верхний горизонт верхнего тортона — аналог бугловского (конкского) горизонта. Таким образом, устанавливается верхнетортонский возраст львовской флоры, и в то же время не вызывает сомнения и то, что она древнее конкского горизонта.

По общему составу и экологическому типу флора Львова тождественна известным верхнетортонским флорам Западной Украины — флорам Мишина (⁹) и Джурова (¹⁴), хотя, в отличие от последних, львовская флора более богата по видовому составу. Все верхнетортонские флоры по сравнению с нижнетортонскими флорами Западной Украины (¹⁰) ясно указывают на потепление и осушение климата. Это доказывается появлением в верхнем тортоне таких элементов, как *Smilax*, *Myrica*, *Zelkova*, *Laugus*, *Rhus*, и других, свойственных флорам, произрастающим в условиях достаточно жаркого и сухого климата. Естественно, что такие климатические условия в верхнем тортоне вовсе не исключают наличия в это время и фитоландшафтов влажного обитания; однако в целом потепление наряду с осушением климата в верхнем тортоне — по сравнению с нижней его половиной — не представляется спорным.

Весьма показательно, что изменение климатических условий в аналогичном направлении ярко выявляется в среднем миоцене и в Черноморско-Каспийской области; характерно, что караганская флора Кавказа (⁸), по сравнению с флорой предшествующего — чокракского времени (⁷), указывает на ксеротермизацию климата, что, кстати, находит подтверждение и в характере соответствующих отложений (³). Отсюда естественно предположить, что единый процесс изменения климата в среднем миоцене в одинаковой мере и одновременно охватил Центральную Европу и Черноморско-Каспийскую область. Поэтому на основании ископаемых флор представляется вполне оправданным сопоставление нижнего тортона с тарханско-чокракскими горизонтами, а нижней и средней части верхнего тортона — с караганским горизонтом (¹⁰).

Проведенный разбор верхнетортонской флоры Львова и отнесение ее к караганскому горизонту приводят к более существенным выводам, в частности относительно спорного и запутанного вопроса возраста флор Приазовья — Амвросиевки и Крынки. Обе эти флоры играют чрезвычайно важную роль в палеофлористических построениях и постоянно фигурируют как «сарматские». Между тем такой вывод об их возрасте обусловлен неправильным их сопоставлением с верхнемиоценовыми флорами Силезии и необоснованным признанием их якобы промежуточного характера между последними и олигоцен-нижнемиоценовыми флорами Казахстана (³, ⁴). Искусственность такого определения возраста флор Амвросиевки и Крынки очевидна: эти флоры резко отличаются от всех известных сарматских флор Черноморско-Каспийского и Венско-Паннонского бассейнов (¹¹) и не обнаруживают сходства даже с сарматской флорой Свосовиче (⁹), находящейся, кстати сказать, в тех же географических широтах и на относительно близком расстоянии от Амвросиевки и Крынки.

Между тем все имеющиеся данные геологии и палеонтологии говорят против сарматского и в пользу более древнего возраста флор Крынки и Амвросиевки (³, ⁴); к таким же выводам приводит и беспристрастный анализ спорово-пыльцевых (¹³) или карпологических (²) комплексов этих флор. Наиболее же наглядно более древний, чем сарматский, возраст флор Амвросиевки и Крынки доказывает верхнетортонская — караганская флора Львова, обнаруживающая с ними чрезвычайную общность по составу и экологическому типу.

Законченной сводки о составе флоры Крынки еще нет, и о ней приходится судить по отдельным разбросанным источникам. Однако в настоящее время это не имеет существенного значения; в советской геологической и палеоботанической литературе давно проводится мнение о тождестве флор Крынки

Амвросиевки, а А. Н. Криштофович рассматривал их порой как единый флористический комплекс ⁽⁵⁾. Единство флор Крынки и Амвросиевки вряд ли может вызвать сомнение; местонахождения этих флор в территориальном отношении соприкасаются друг с другом, и в обоих местах растительные остатки приурочены к одним и тем же отложениям—темным и голубоватым глинам, выполняющим котловину в размытых олигоценовых (ауконитовых) песках. Эти же глины с растениями, как свидетельствуют из этого геологические разрезы, отложились до начала сарматской трансгрессии ⁽⁴⁾.

Состав и характер флоры Амвросиевки к настоящему времени представляется достаточно освещенным благодаря посмертной публикации специального по этому вопросу труда Н. В. Пименовой ⁽¹²⁾. Флора Амвросиевки включает 140 растений, причем среди них встречаются почти все формы, характерные для флоры Львова. В отличие от последней флора Амвросиевки несомненно более богата по видовому составу, но это вызвано различными тафономическими причинами.

Во флоре Амвросиевки большинство форм относится к листопадным растениям, в основном теплолюбивым; это особенно ярко выявляют дубы, представленные во флоре Амвросиевки большим разнообразием видов, а также представители розоцветных (15 видов). Среди дубов наряду с листопадными встречаются и вечнозеленые формы, а также формы, тождественные современному дубу. В то же время в общем комплексе Амвросиевки немаловажная роль принадлежит вечнозеленым растениям, среди которых обращает на себя внимание многообразие мирковых, а также лавровых и других.

В целом комплекс флоры Амвросиевки, вне сомнения, отражает условия достаточно теплого (субтропического или близкого к таковому) и сухого климата, и с этой точки зрения по экологическому типу флора Амвросиевки также близка к верхнетортонской флоре Львова.

Во флоре Амвросиевки значительно представлены пойменные, прибрежные или озерно-болотные растения. Действительно, как многообразие этих растений во флоре Амвросиевки, так и тафономические условия — сохранность отпечатков листьев в тонкослоистых глинах, ясно указывают на захоронение флоры Амвросиевки в спокойном бассейне озерного типа.

Этот бассейн, по всей вероятности, был обширным и, видимо, глубоко клинивался отдельными рукавами во внутриконтинентальную область, пересекая различные фитоландшафты; именно этим также следует объяснить богатство состава флоры Амвросиевки. В то же время этот бассейн не всегда бывал замкнутым и, надо предполагать, время от времени соединялся морем, в пользу чего говорит наличие во флороносных отложениях Амвросиевки бурой морской водоросли—*Cystoseira* и остатков рыб—в том числе камбалы. Такие спорадические соединения с морским бассейном имели место в начальной стадии образования флороносной толщи Амвросиевки, так как порядок наложения ясно доказывает постепенное превращение морского залива в замкнутый бассейн.

Таким образом, некоторую разницу между флорами Львова и Амвросиевки следует объяснить различными тафономическими условиями их захоронения. В целом же несомненная общность этих флор по составу экологическому типу ясно доказывает их одновозрастность; флору Амвросиевки, так же как и флору Крынки, на основании сопоставления с флорой Львова, следует отнести к нижней и средней части верхнего тортон, т. е. караганскому горизонту. В связи с этим, отрицая сарматский возраст флор Крынки и Амвросиевки, необходимо критически пересмотреть все средне- и верхнемиоценовые флоры южной части СССР, состав и генезис которых приурочивали к «сарматскому» возрасту флор Крынки и Амвросиевки. Необходимость такой критической оценки и переоценки палеоботанических материалов особенно связана с последними данными А. И. Криш-

тофвича ⁽⁶⁾, резко противоположными его старым представителям об историческом развитии третичных флор в духе концепции «тургайской и «полтавской» флор.

Сектор палеобиологии
Академии наук ГрузССР

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. С. Вялов, В. А. Горецкий, Л. Н. Кудрин, С. И. Пастернак, Краткий геологический путеводитель по Львову, 1954. ² П. И. Дорофеев, Неогеновые и четвертичные флоры юго-востока Европейской части СССР, автореферат диссертации, ЛГУ, 1951. ³ Б. П. Жижченко, Стратиграфия СССР, 12, 1940. ⁴ В. П. Колесников, Стратиграфия СССР, 12, 1940. ⁵ А. Н. Криштофович, Сборн. пам. акад. А. В. Фомина, Изд. АН УССР, 1938. ⁶ А. Н. Криштофович, Вопросы геологии Азии, 2, 1955. ⁷ П. А. Мchedlishvili, ДАН, 78, № 5 (1951). ⁸ П. А. Мchedlishvili, ДАН, 78, № 5 (1951). ⁹ П. А. Мchedlishvili, Укр. бот. журн., 12, № 1 (1956). ¹⁰ П. А. Мchedlishvili, Укр. бот. журн., 13, № 3 (1956). ¹¹ П. А. Мchedlishvili, Н. Д. Мchedlishvili, Ар. Сект. Палеобиол. АН ГрузССР, 2 (1954). ¹² Н. В. Пименова, Сарматская флора Амвросиевки. изд. АН УССР, 1955. ¹³ А. А. Чигуряева, Тр. конфер. по спорово-пыльцевому анализу, М., 1950. ⁴ T. O. Wisniewski, Kosmos, 24, (1899).

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. И. ГОРБУНОВА и Е. А. ШАБАЕВА

**МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ УГЛЕНОСНОГО
ГОРИЗОНТА НИЖНЕГО КАРБОНА ТАТАРИИ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 XI 1956)

При микроскопическом исследовании девонских и каменноугольных отложений некоторых районов Второго Баку авторами был изучен в частности минералогический состав глин угленосного горизонта нижнего карбона из Ромашкинского нефтяного месторождения Татарии. Были исследованы образцы глинистых пород из интервала 996—1016 м Альметьевской скважины.

По гранулометрическому составу изученные породы относятся к алевроитовым разностям глин. Доминирующей фракцией глинистого вещества является крупнопелитовая (0,01—0,001 мм), составляющая от 38,9 до 85,1%. Подчиненное значение имеет предколлоидная фракция (0,001—0,0002 мм), содержание которой колеблется от 9,27 до 38,1%. Еще меньшее значение имеет коллоидная фракция ($<0,0002$ мм), которая составляет от 5,6 до 2,1%.

По химическому составу фракции 0,001—0,0002 мм и молекулярным соотношениям $R_2O:Al_2O_3:SiO_2 = 0,443:1:4,990$ изученные глины близки монтмориллонитовым глинам, приведенным у И. И. Гинзбурга и А. А. Рукавишниковой (1):

Таблица 1

SiO ₂ **			TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.	Сумма	H ₂ O	SiO ₂ ; Al ₂ O ₃	$\frac{(K_2, Na)_2O}{R_2O}$
хим. связ.	свободная	общая														
53,58	2,38	55,96	0,68	18,36	3,71	1,17	0,004	0,91	2,99	2,50	0,13	13,84	100,25	4,99	4,99	0,138

* Анализ выполнен аналитиком М. Г. Шаповаловой в гидрохимической лаборатории ВНИГНИ.

** Кварц определен по методу Э. С. Залманзон.

Рентгеновские анализы фракций $<0,0002$ мм характеризуют монтмориллонитовую группу минералов (табл. 1). Характерные линии монтмориллонита имеют сильную и среднюю интенсивность, диффузность и значительно большую ширину (линии: 14,46; 4,95; 4,51; 2,83; 2,58; 1,50; 29 kX).

Термограмма и кривая обезвоживания этих глин типичны для минерала монтмориллонитовой группы (рис. 1).

На термограмме имеется интенсивный низкотемпературный эндотермический пик при 115° и менее интенсивный, но хорошо выраженный широкий

пик при 565° . Кривая обезвоживания фиксирует содержание большого количества гигроскопической воды (8,5%) и постепенную отдачу конституционной воды, содержащейся в сравнительно небольшом количестве (3,5%).

В иммерсионных препаратах, изготовленных из исходного образца глины для монтмориллонита, определено: $N'_g = 1,539$; $N'_p = 1,519$; $N'_g - N'_p = 0,020$. Помимо монтмориллонита глина содержит значительное количество гидрослюда с $N'_g = 1,585$; $N'_p = 1,565$; $N'_g - N'_p = 0,020$.

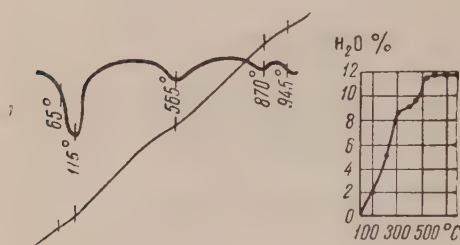


Рис. 1. Термограмма и кривая обезвоживания глин угленосного горизонта нижнего карбона. Альметьево, обр. № 31, фракция 0,001—0,0002 мм

Спектральные кривые поглощения приведены на рис. 3*. На кривых поглощения ясно выражены три максимума, указывающие на присутствие трех минералов, в разной степени связывающих красители. Для суспензии 0,001—0,002 мм максимумы находятся в коротковолновой части спектра при λ 556 и 606 м μ , указывая на наличие в их составе гидрослюда и минерала монтмориллонитовой группы.

Несколько иной характер имеет кривая адсорбции для суспензии с частицами меньше 0,0002 мм, обнаруживающая сходство с кривой адсорбции, приведенной М. А. Ратеевым (3) для бейделлитовой глины из верхнемайкорских отложений Черной Балки. На этой кривой выражен один четкий максимум в длинноволновой части спектра при λ 656 м μ , характерный, как указывает М. А. Ратеев, для бейделлита.

Таким образом, результаты комплексных исследований позволяют сделать вывод, что породообразующим минералом изученной глины угленосного горизонта нижнекаменноугольных отложений Татарии является монтмориллонитовый минерал с примесью гидрослюда. Полученные данные не дают однозначных результатов, позволяющих с полной уверенностью отнести минерал монтмориллонитовой группы к монтмориллониту или бейделлиту.

Электронномикроскопические снимки тонкопелитовых фракций этой глины показывают характерные для монтмориллонита (2) комковидные агрегаты с неопределенными расплывчатыми очертаниями, размытыми краями, более плотными и непросвечивающимися в основной своей массе (рис. 2).

Суспензии, полученные отлучиванием фракций 0,001—0,0002 мм и $<0,0002$ мм, окрашиваются водным раствором метиленового голубого в фиолетово-синий цвет, бензидином — в серовато-синий цвет.

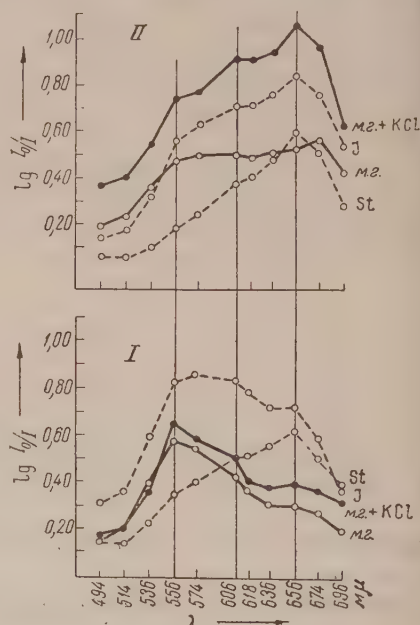


Рис. 3. Кривые адсорбции метиленового голубого, обр. № 31, I — фракция 0,001—0,0002 мм; II — фракция $<0,0002$ мм

* Получены в лаборатории литологии и осадочных полезных ископаемых ГИН-АН СССР на фотометре типа ФМ с интерференционными светофильтрами.

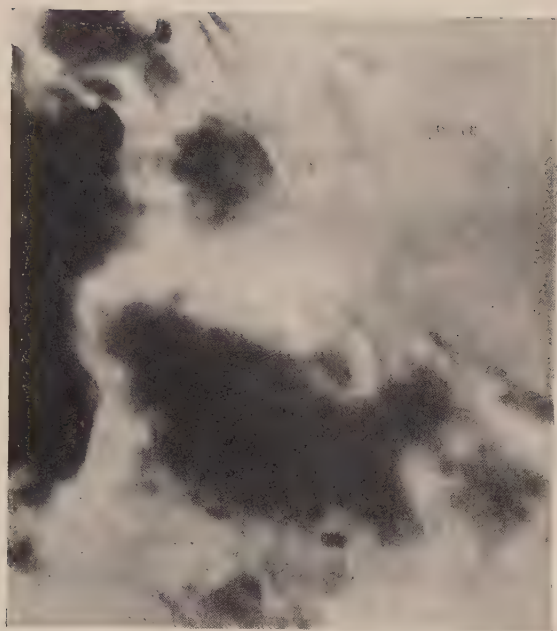


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок.
Альметьево, обр. № 31, фракция $<0,001$ мм

Соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,99:1$ —монтмориллонитовое, а t° 2-й эндомической реакции (565°) и кривая адсорбции—бейделлитовые. Уточнение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Таблица 2

Порошковые рентгенограммы глин угленосного горизонта (скв. Альметьево)*

№ линии	Обр. № 30		Обр. № 31		№ линии	Обр. № 30		Обр. № 31	
	Фр. <0,0002 мм		Фр. <0,0002 мм			Фр. <0,0002 мм		Фр. <0,0002 мм	
	d, Å	I	d, Å	I		d, Å	I	d, Å	I
1	14,36	ср.	14,46	ср.	12	1,70	ср.	1,70	о. сл.
2	4,94	ср. сл.	4,95	ср. сл.	13	—	—	1,63	о. сл.
3	4,50	о. с.	4,51	с.	14	—	—	1,54	о. о. сл.
4	—	—	3,70	о. о. сл.	15	1,50	о. о. сл.	1,50	о. сл.
5	3,34	о. сл.	2,36	ср. сл.	16	1,43	о. о. сл.	—	—
6	3,15	о. о. сл.	—	—	17	1,38	о. о. сл.	—	—
7	—	—	2,83	ср. сл.	18	1,34	ср.	1,33	ср.
8	2,58	о. о. с.	2,58	с.	19	1,29	ср. сл.	—	—
9	2,40	ср.	2,43	о. о. сл.	20	1,25	ср.	1,24	сл.
0	1,99	о. сл.	—	—	21	—	—	1,18	о. о. сл.
1	1,83	о. о. сл.	1,82	о. о. сл.					

* Анализы ВНИГНИ.

Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
26 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Г. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры эрификации Урала, Изд. АН СССР, 1951. ² М. Ф. Викулова, Тр. ВСЕГЕИ, 2 (1954). ³ М. А. Ратеев, ДАН, 96, № 4 (1954).

Е. В. КОПЧЕНОВА и К. В. СКВОРЦОВА

НАТРИЕВЫЙ УРАНОСПИНИТ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 13 XII 1956)

В минералах из группы урановых слюдок при соответствующих физико-химических условиях легко протекают реакции ионного обмена, приводящие к образованию новых минеральных разновидностей. В результате экспериментальных исследований М. Мроз^(2, 3) был синтезирован ураноспинит — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ и его производные, в которых кальций замещен водородом, натрием или аммонийной группой. Однако природные минералы подобного состава никем еще не описаны. В последние годы из группы арсенатов урана выявлены два новых минерала — новачекит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ и абернатит — $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾.

При изучении зоны окисления настураново-сульфидного рудопроявления нами обнаружена новая разновидность минерала — натриевый ураноспинит, приближающийся по составу к синтетическому минералу М. Мроз.

Рудопоявление это приурочено к карбонатизированным девонским фельзит-порфирам и их туфобрекчиям. Первичная гидротермальная минерализация представлена преимущественно настураном и сульфидами, из которых наибольшим распространением пользуются арсенопирит, пирит, галенит. На начальных стадиях формирования зоны гипергенеза при недостаточном количестве кислорода в условиях высокой кислотности циркулировавших растворов арсенопирит разлагался с образованием реальгара и аурипигмента. В поверхностных частях зоны гипергенеза арсенопирит окислялся до AsO_4^{3-} и образовывался натриевый ураноспинит и комплекс разнообразных арсенатов: скородит, мансфилдит, метацейнерит, трегерит, арсеносидерит и др. Натриевый ураноспинит является наиболее распространенным вторичным урановым минералом зоны окисления.

Сингония тетрагональная. Размеры элементарной ячейки: $a = 7,12$; $c = 8,61$; $a:c = 1:1,2092$. Натриевый ураноспинит встречается в виде тонких корок по плоскостям трещиноватости фельзит-порфиров и их туфобрекчий или образует скопления кристаллов в пустотах выщелачивания вмещающих пород. Натриевый ураноспинит обычно образует вытянутые тонкопластинчатые кристаллы, длина которых часто во много раз превышает ширину. Наиболее крупные кристаллы имеют в длину до 1,5—2 см. Иногда наблюдаются таблитчатые кристаллы квадратной формы, представляющие собой псевдоморфозы по метацейнериту. В центральных частях таких кристаллов часто сохраняется незамещенный метацейнерит, имеющий зеленую окраску и содержащий в своем составе медь. Часто удлинённые кристаллы натриевого ураноспинита собраны в плоские радиально-лучистые агрегаты или образуют решетчатые переплетения (рис. 1 и 2).

Грани кристаллов обычно корродированы, что не позволяет измерить их на гониометре.

Спайность по (001) совершенная, по (010) и (100) отчетливая. Твердость 2,5. Удельный вес по определению с помощью пикнометра 3,840 (выше, чем у ураноспинита). Цвет желто-зеленый до лимонно- и соломенно-

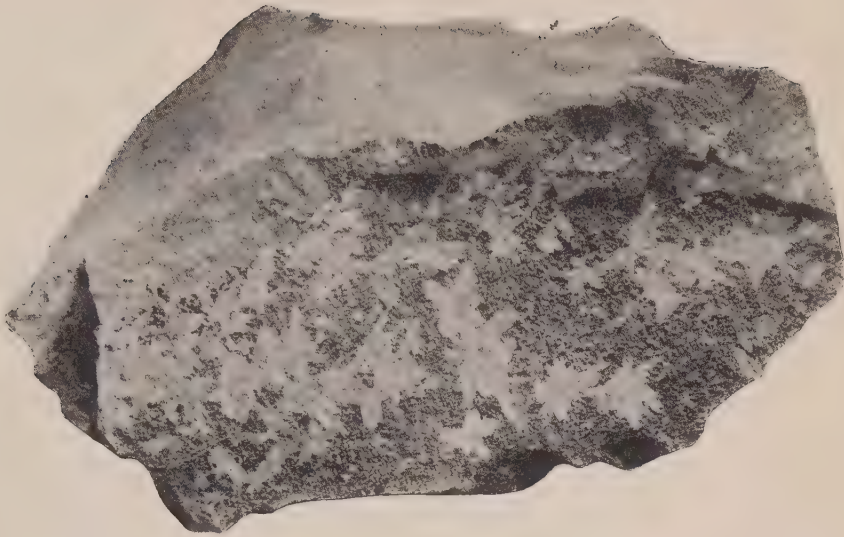


Рис. 1. Радиально-лучистые агрегаты кристаллов натриевого ураноспинита. 3 : 4



Рис. 2. Решетчатые переплетения удлиненных кристаллов натриевого ураноспинита. 8 ×

того. Блеск стеклянный; по плоскостям спайности перламутровый. Оптически аномальный, двуосный, отрицательный, с очень малым углом оптических осей. $N_g = 1,612$; $N_p = 1,585$ (выше, чем для ураноспинита, что, видимо, связано с недостаточным количеством воды). Иногда слабо плеохроичен: N_p — бесцветный, N_m и N_g — желтый. Ярко люминесцирует в ультрафиолетовых лучах желтовато-зеленым цветом, как отенит.

Кривая нагревания натриевого ураноспинита приведена на рис. 3. Эндотермический эффект в интервале до 200° соответствует выделению кристаллизационной воды.

Рентгеноструктурный анализ выполнен по методу порошков на медном неотфильтрованном излучении. Межплоскостные расстояния приведены в табл. 1, где для сравнения даны межплоскостные расстояния для искусственных минералов М. Мроз.



Рис. 3. Кривая нагревания натриевого ураноспинита

Межплоскостные расстояния ураноспинита

Таблица 1

Натриевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит природный		Кальциевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит природный		Кальциевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз	
n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	10,66	2	—	—	1,408	5	1,423	3	1,414	0,5
2	10	9,41	4	—	—	—	3	1,386	1	1,384	0,5
—	—	8,48	10	8,85	10	1,370	—	1,370	5	—	—
—	—	6,76	1	—	—	—	—	1,352	3	1,361	0,5
—	—	6,01	3	—	—	—	—	1,329	2	—	—
4	7	5,45	7	5,57	6	—	—	1,312	2	—	—
1	6	5,04	3	5,10	7	—	—	1,277	3	—	—
—	—	4,78	1	—	—	—	—	1,260	1	—	—
—	—	4,31	5	—	—	—	—	1,255	1	—	—
7	5	4,27	4	4,40	2	—	—	1,215	3	—	—
3	0,5	3,95	2	—	—	—	—	1,204	3	—	—
3	9	3,68	10	3,74	5	—	—	1,187	1	—	—
5	7	3,558	6	3,59	9	—	—	1,174	3	—	—
7	8	3,292	9	3,34	8	—	—	1,164	1	—	—
4	6	2,984	6	3,02	4	—	—	1,157	2	—	—
4	2	2,752	2	—	—	—	—	1,135	3	—	—
4	6	2,673	7	2,68	1	—	—	1,118	1	—	—
5	4	2,567	5	—	—	—	—	1,111	1	—	—
2	4	2,513	5	2,55	5	—	—	1,095	1	—	—
9	5	2,419	6	2,44	4	—	—	1,086	3	—	—
9	4	2,297	4	2,29	3	—	—	1,064	2	—	—
—	4	2,253	4	—	—	—	—	1,046	1	—	—
7	6	2,195	2	2,20	2	—	—	1,032	1	—	—
6	3	2,139	5	2,16	2	—	—	0,997	2	—	—
4	4	2,082	5	2,10	2	—	—	0,9869	1	—	—
1	—	1,987	8	1,945	1	—	—	0,9796	1	—	—
—	—	1,931	4	—	—	—	—	0,9732	1	—	—
—	—	1,837	9	—	—	—	—	0,9508	1	—	—
—	—	1,800	3	1,805	5	—	—	0,9301	1	—	—
—	—	1,781	3	—	—	—	—	0,9239	1	—	—
—	—	1,747	2	1,755	1	—	—	0,9105	2	—	—
—	—	1,732	2	—	—	—	—	0,8892	2	—	—
—	—	1,696	1	1,704	1	—	—	0,8755	1	—	—
—	—	1,683	1	—	—	—	—	0,8677	2	—	—
6	7	1,634	8	1,624	3	—	—	0,8620	1	—	—
8	4	1,596	3	1,608	3	—	—	0,8556	2	—	—
1	6	1,561	6	1,575	3	—	—	0,8421	1	—	—
—	—	1,519	1	—	—	—	—	0,8196	2	—	—
—	—	1,496	1	—	—	—	—	0,8030	1	—	—
—	—	1,481	2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,451	2	—	—	—	—	—	—	—	—

Попоставление межплоскостных расстояний показывает, что при замене в ураноспините иона кальция ионом натрия, имеющим меньший ионный радиус ($R_{Ca^{2+}} = 1,01$; $R_{Na^{+}} = 0,98$), происходит сокращение элементарной ячейки структуры кристалла. В природном натриевом

ураноспините основные межплоскостные расстояния занимают промежуточное положение между таковыми для синтетических чисто натриевого и чисто кальциевого соединений.

При микрохимическом анализе минерала получены следующие результаты (табл. 2).

Формула минерала $(0,6 \text{Na}_2\text{O} + 0,3 \text{CaO}) \cdot (0,9 \text{As}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{UO}_2 \cdot 5,2 \text{H}_2\text{O}$ или $(\text{Na,Ca})\text{O} \cdot (\text{UO}_2)_2[(\text{As,P})\text{O}_4]_2 \cdot 5,2 \text{H}_2\text{O}$. Минерал

Таблица 2

Окислы	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отн.
UO ₂	58,29	0,204	2
P ₂ O ₅	1,65	0,011	
As ₂ O ₅	20,84	0,091	
SiO ₂	2,39	0,040	
Al ₂ O ₃	0,91	0,009	1
Fe ₂ O ₃	0,57	0,004	
CaO	1,87	0,034	
MgO	сл.		
Na ₂ O	3,91	0,063	1
K ₂ O	0,00		
+ H ₂ O	3,49	0,194	
- H ₂ O	6,00	0,333	
Сумма	99,92		5,2

представляет собой ураноспинит, в котором $\frac{2}{3}$ общего содержания Са замещено Na₂O, а часть As₂O₅ замещено на P₂O₅ при значительном недостатке воды: 5,2 H₂O вместо 8 H₂O. При спектральном анализе в натриево-ураноспините отмечаются незначительные примеси Pb, Zn, Mo, Sr, Zr, Mn.

Природный натриевый ураноспинит легко растворяется в разбавленных кислотах и в растворах соды.

Образование натриевого ураноспинита протекало в поверхностных частях зоны окисления, где циркулировали слабо щелочные гидрокарбонатные

натриево-кальциевые растворы. Источником натрия в поверхностных растворах служили вмещающие породы — фельзит-порфиры и их туфсбрекчии, в которых при химическом анализе обнаружено до 7% Na₂O. Кислотность и состав поверхностных растворов в различных участках зоны окисления со временем могли изменяться, что приводило к разрушению натриевого ураноспинита с образованием арсеносидерита, образующего псевдоморфозы по урановой слюдке. Наблюдалось также замещение натриевого ураноспинита тонкоигльчатый уранофаном.

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Frondel, Am. Miner., 36, № 9—10, 671 (1951). ² M. Mrose, Am. Miner., 36, № 3—4, 322 (1951). ³ M. Mrose, Am. Miner., 38, № 11—12, 1157 (1953). ⁴ M. Thompson, B. Ingram, E. B. Gross, Am. Miner., 41, № 1—2, 82 (1956).

Д. Д. КОТЕЛЬНИКОВ, Т. Т. РАДЮШКИНА и Л. Я. ДМИТРИЕВА

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В ОТЛОЖЕНИЯХ КЕЛЛОВЕЙСКОГО ВОЗРАСТА САРАТСКОЙ ОПОРНОЙ СКВАЖИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 XI 1956)

Как установлено по данным глубокого бурения скважин, развернувшегося с 1946 г. на территории Молдавии, осадки юрского возраста в указанном регионе имеют значительное распространение и достигают в отдельных местах мощности более 3000 м. Полученные в результате обработки материалов бурения данные позволили уточнить тектонику⁽¹⁾, разработать стратиграфию и охарактеризовать литологический состав^(2, 3) юрских отложений данного региона, однако глинистые осадки с минералогической точки зрения до сих пор оставались совершенно неохарактеризованными.

Стараясь восполнить имеющийся в этом отношении пробел, мы по материалам бурения Саратовской опорной скважины № 1 провели минералогическое изучение вскрытых скважиной в интервале 879,24—973,0 м глинистых осадков мощностью в 93,76 м, представленных отложениями келловейского яруса.

Глинистая толща келловейского возраста в Саратовской скважине (рис. 1) с большим стратиграфическим перерывом залегает на размытой поверхности орхнесилурийских отложений. Нижняя граница келловейских отложений проводится по резкой смене литологического состава пород: темно-серых крозернистых доломитистых слабо-глинистых известняков верхнего тура светло- и темно-серыми переменными известковистыми глинами келловей. Верхняя граница проводится условно по резкой смене темно-серых липких вязких глин темно-серой глинисто-известковистой породой оксид-кимериджского возраста, переполненной железистыми оолитами крупными раковинами пелеципод. Вообще по внешнему облику глины келловейского возраста довольно однообразны, за исключением нахождения в них ряда тонких прослоев известняков, песчаников и алевролитов. Мощность известняков изменяется от 0,36 до 0,68 м, песчаников — от 0,07 до 0,2 м и алевролитов — от 0,5 до 1,12 м.

По составу глинистых минералов толща келловейских отложений в Саратовской скважине разделяется на две неравномощные пачки: нижнюю в интервале 973—944 м мощностью в 29 м и верхнюю в интервале 944—879,24 м мощностью в 64,76 м.

Литологически нижняя пачка состоит из чередования прослоев серой и темно-серой переметой, с зеркалами скольжения, неравномерно карбонатной, жирной слюистой глины с прослоями почти черной карбонатной липкой слюистой глины и глинистых очень плотных известняков. Глины содержат углисто-растительные остатки, мелкую фауну (фораминиферы, мелкие аммониты, белемниты и пелециподы) и пятна ожелезнения.

Под поляризационным микроскопом глинистая масса имеет пелитовую структуру, слоистую текстуру и почти единую оптическую ориентировку. Отмеченная в ряде интервалов примесь алевролитового материала представлена полевыми шпатами, кварцем и слюдой.

Метиленовым голубым (МГ) глины нижней пачки окрашиваются в фиолетово-синие тона, причем наиболее темные разности не меняют окраски

от добавления KCl, а у более светлых разностей окраска меняется до голубого цвета.

В иммерсионных жидкостях агрегаты ориентированных частиц у первых разностей глин имеют преимущественно темно-бурую окраску, изометричную

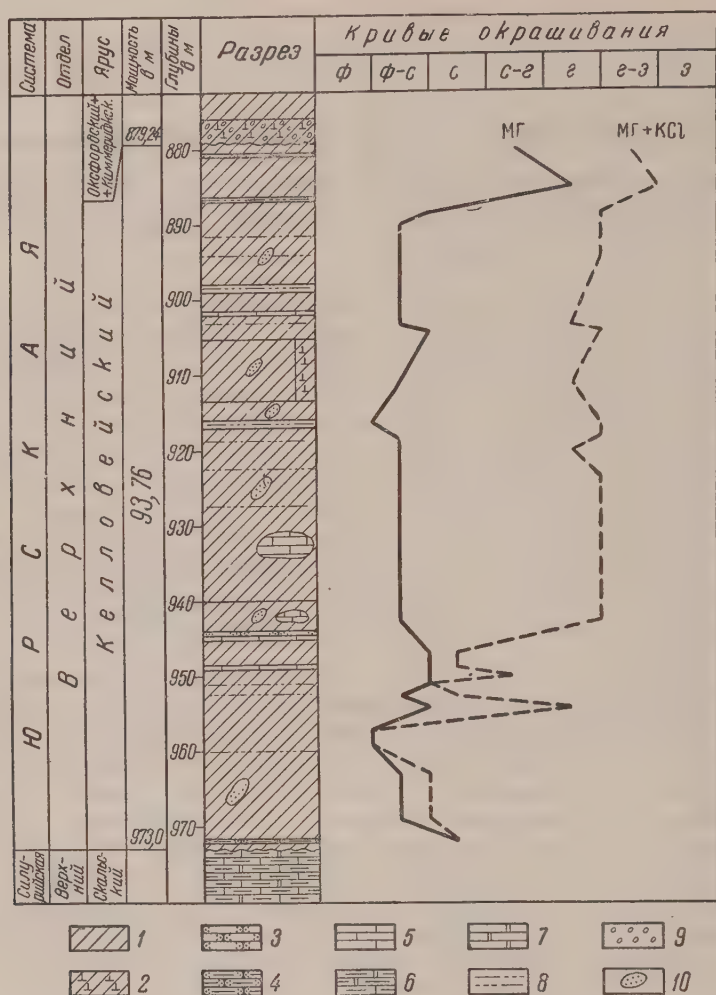


Рис. 1. Геологический разрез келловейского яруса Саратовской опорной скважины № 1: 1 — глины, 2 — глины известковистые, 3 — песчаники, 4 — песчаники глинистые, 5 — известняки, 6 — известняки доломинитовые, 7 — доломиты, 8 — алевролиты, 9 — железистые оолиты, 10 — песчаные гальки; ф — фиолетовый, ф-с — фиолетово-синий, с — синий, с-г — сине-голубой, г — голубой, г-з — голубовато-зеленый, з — зеленый

форму и показатели преломления: $N'_g = 1,581$, $N'_p = 1,574$, $N'_g - N'_p = 0,007^*$, У вторых разностей глин окраска агрегатов светло-коричневая преимущественно удлиненная форма и показатели преломления: $N'_g = 1,583$, $N'_p = 1,565$, $N'_g - N'_p = 0,018$.

Под электронным микроскопом темные разности состоят из мелких небольшой плотности обломков псевдогексагональных чешуек каолинита с варьирующей, но подчиненной примесью более тонких слабоудлиненных пластинок гидрослюд. В более светлых разностях глин соотношение компонентов меняется, что несколько отражается и на морфологии частиц.

* Оптические исследования проводились А. С. Щербаковой.

Указанные закономерности подтверждаются и рентгеноструктурным анализом. Темные разности глин на рентгенограммах имеют наиболее интенсивными линии каолинита: 7,11; 3,573; 2,339; 1,493 Å и более слабыми — гидрослюд: 9,91; 4,95; 4,48; 2,843; 2,398; 1,507 Å. Для светлых разностей (более интенсивными) являются линии гидрослюд: 9,88; 4,94; 2,970; 3,36; 2,366; 1,519 Å — и несколько более слабыми — линии каолинита: 7,02; 3,875; 3,533 Å.

Нижние 16,5 м верхней пачки представлены темно-серой плотной крепкой с зеркалами скольжения слюдистой глиной, содержащей включения жестковистой глины, углисто-растительные остатки и железистую гальку. Под микроскопом глинистая масса имеет пелитовую и алевропелитовую структуру, сланцеватую текстуру и состоит из частиц, имеющих, так же как и нижней пачке, почти единую оптическую ориентировку. Из алевролитового материала присутствуют полевые шпаты, кварц, серицит, мусковит, ортит и единичные зерна циркона и рутила.

Выше выделяется 10-метровый прослой светло-серой сильно алевролитивной слюдистой глины, местами ожелезненной и карбонатной. Глинистая масса под микроскопом имеет алевропелитовую структуру и слоистую текстуру. Алевролитовый материал чередуется с основной глинистой массой, представленной полевыми шпатами и кварцем.

Остальная часть верхней пачки представлена темно-серыми плотными жирными, местами вязкими, слюдистыми и в ряде интервалов алевролитивными глинами. Глины — карбонатные, за исключением 7-метрового прослоя в самой верхней части пачки, и содержат маломощные прослои известняка, песчаников и алевролитов. Под микроскопом глинистая масса в этом случае почти аналогична уже описанной из нижней части пачки.

Породы, слагающие верхнюю пачку, за исключением верхнего некарбонатного прослоя, МГ окрашиваются в фиолетово-синие тона, меняющиеся до голубых с зеленым оттенком от добавления KCl, что характерно для гидрослюдов с примесью бейделлита. Образцы из верхнего прослоя МГ раскислись сразу же в голубой цвет и дали более зеленые тона после добавления KCl, что соответствует уже преобладанию бейделлита с примесью гидрослюда.

В нижней части верхней пачки агрегаты ориентированных частиц имеют желтый с зеленоватым оттенком цвет, преимущественно удлиненную форму. Показатели преломления: $N'_g = 1,580$; $N'_p = 1,565$, $N'_g - N'_p = 0,015$.

Выше по разрезу у агрегатов наблюдаются расщепления на концах, частично волокнистое строение, что указывает на увеличение примеси бейделлита. Показатели преломления для этих случаев таковы: $N'_g = 1,583$, $N'_p = 1,565$, $N'_g - N'_p = 0,018$.

Под электронным микроскопом в препаратах образцов из верхней пачки наблюдаются преимущественно мелкие тонкие удлиненные и изометричные листоватые пластинки гидрослюда, относительно небольшое количество мелких обломков псевдогексагональных чешуек каолинита, а также единичные крупные плотные шестоватые кристаллы галлуазита. На снимках наблюдаются также относительно крупные плотные частицы с размытым контуром, относящиеся к неразбухающему бейделлиту. Количество агрегатов, судя по снимкам, увеличивается к верхним частям пачки.

Рентгеноструктурный анализ глин верхней пачки показал присутствие гидрослюда по линиям 9,91; 4,48; 2,458; 1,504 Å и в подчиненном количестве каолинита — по линиям 7,07; 2,574; 2,281; 1,492 Å. Отмеченная другими методами примесь бейделлита не дает на рентгенограммах дополнительных линий, т. е. данная разновидность бейделлита не имеет индивидуализированной кристаллической решетки.

Проведенное М. А. Гуревичем исследование образца № 357 неразбухающего бейделлита из олигоценых отложений Казахстана, описанного М. Ф. Викуловой (4), также не дало дополнительных линий глинистых минералов, кроме линий гидрослюда и каолинита.

Изученная нами в свою очередь морфология частиц образца № 357 и других ему подобных заставляет считать данную разновидность бейделлита продуктом определенной стадии изменения обломочной изометрично-пластинчатой разновидности гидрослюд, — стадии, характеризующейся отсутствием изменений в кристаллическом строении исходного материала.

Таким образом, нижняя пачка келловейских отложений является каолиновой с незначительной примесью гидрослюд. Однако в двух случаях количество гидрослюды увеличивается настолько, что она становится преобладающим компонентом. Кривые окрашивания в пределах этой пачки испытывают частые колебания, что отражает ⁽⁵⁾ имевшие здесь место резкие изменения условий осадконакопления. Каолинит даже в наиболее чистых образцах представлен мелкими небольшой плотности слегка окатанными обломками псевдогексагональных чешуек, т. е. является обломочным перетолженным материалом, перенесенным на довольно большое расстояние. Верхняя пачка является преимущественно гидрослюдистой с примесью каолинита и бейделлита. Относительное количество последнего увеличивается снизу вверх, и на границе с оксфорд-кимериджскими отложениями бейделлит становится преобладающим компонентом. Гидрослюды представлены по всему разрезу удлинёнными аутигенного происхождения ⁽⁶⁾ пластинками с существенной примесью изометрично-пластинчатых гидрослюдов обломочного происхождения в верхней пачке. Каолинит, количество которого несколько уменьшается вверх по разрезу, присутствует в верхней пачке в виде очень мелких тонких обломков.

Возрастание примеси бейделлита к верхним частям пачки связано, по всей вероятности, с переработкой хлорита, количество которого, как показало изучение шлифов, довольно значительно в нижней части и уменьшается вверх по разрезу. Аналогичные количественные соотношения между хлоритом и бейделлитом наблюдали Д. М. Сулейманов и Н. В. Пашалы при изучении состава глин продуктивной толщи Бакинского архипелага ⁽⁷⁾. Как видно по кривым окрашивания, имеющим в пределах верхней пачки спокойный ход, накопление осадков этой толщи происходило в устойчивых физико-химических условиях.

Источником сноса являлись, по-видимому, горные сооружения Добруджи. Зерна карбонатов в глинистых осадках представлены частицами значительно крупнее $1\ \mu$, поскольку при выделении фракций меньше $1\ \mu$ карбонаты в них почти не отмечались.

Таким образом, формирование келловейской глинистой толщи происходило в результате седиментации мелкообломочного материала в бассейне, продолжавшем, несмотря на спорадические поднятия (о чем свидетельствуют маломощные прослои известняков и песчаников среди однородных глин), постепенно углубляться в течение всего келловейского времени, в связи с чем источник сноса постепенно удалялся и в бассейне происходило накопление все более дисперсного и к концу келловейского времени даже значительно химически переработанного материала.

Всесоюзный научно-исследовательский
геолого-разведочный нефтяной институт

Поступил
26 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Аванесян, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1954). ² П. М. Сухаревич, Уч. зап. Кишиневск. ун-в., 19 (1955). ³ П. М. Сухаревич, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1956). ⁴ М. Ф. Викулова, Тр. ВСЕГЕИ, сборн. 2 (1950). ⁵ Н. Е. Веденеева, М. Ф. Викулова, Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии, М. 1952. ⁶ М. Ф. Викулова, Электронномикроскопическое исследование глин, 1952. ⁷ Д. М. Сулейманов, Н. В. Пашалы, Докл., АН Азерб. ССР, 9, № 11 (1953).

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ

**ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ТИПЫ АНТРАЦИТОВЫХ УГЛЕЙ СРЕДНЕГО
КАРБОНА ДОНБАССА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 XII 1956)

Петрографическое строение антрацитов Донбасса, занимающих крайнее положение среди наиболее метаморфизованных углей, изучено весьма слабо. Известны лишь единичные работы, выполненные на отдельных образцах углей и имеющие в основном методическое значение (⁵, ⁸, ⁹). Нами впервые было изучено строение ряда угольных пластов в Зуевском, Хрустальном, Красно-Сулинском, Боково-Ровенецком, Должанском, Гуковском, Светаевском, Шахтинском районах. Всего исследовано 50 шахтопластов. Примененная нами методика изучения шлифов антрацитов под микроскопом с помощью поляризованного отраженного света также несколько отличается от методов, применявшихся ранее (⁵, ⁹, ¹⁰, ¹²⁻¹⁵). Положение вполне скрещенных николей при работе с микроскопом МП-5 и МИН-4 достигалось не только поворотом поляризатора, но и поворотами анализатора и опакиллюминатора. Это давало возможность получать или темный фон, или различные цветные эффекты, что в свою очередь позволяло четко различать среди основной массы фюзенизированные, гелифицированные и кутинизированные компоненты (см. рис. 1 а). Изучению строения антрацитов предшествовало выявление изменения видимости микрокомпонентов при прохождении и отраженном свете под микроскопом при увеличении степени метаморфизма углей от длиннопламенных к антрацитам. Это позволило более уверенно подходить к выделению петрографических типов антрацитовых углей. В результате исследования мы пришли к выводу, что все антрациты подразделяется на две группы: гумусовые и сапропелевые, резко отличающиеся по характеру исходного растительного материала.

Гумусовые антрацитовые угли. Среди гумусовых антрацитов выделяются два класса: 1) угли с преобладанием среди форменных элементов древесных фрагментов и 2) угли с преобладанием среди форменных элементов оболочек спор, различающиеся по исходному материалу и характеру его разложения. Подразделение внутри классов на типы основывалось на соотношении между основной гелифицированной массой, с одной стороны, и древесными фрагментами (гелифицированными и фюзенизированными) или оболочками спор — с другой (см. табл. 1).

Среди основной гелифицированной массы класса углей, у которых среди форменных элементов преобладают древесные фрагменты, весьма часты структурные участки, представляющие собой скопление тесно прижатых друг к другу, неясно очертанных, вытянутых по наслоению, потерявших свою индивидуальность гелифицированных фрагментов. Фюзенизированные фрагменты в основном представлены слабо фюзенизированными разновидностями. Среди кутинизированных форменных элементов более часта кутикула.

Для углей, у которых среди форменных элементов преобладают оболочки спор, характерно однородное строение основной гелифицированной массы. Структурные участки встречаются довольно редко. Фюзенизирован-

ные фрагменты представлены в основном довольно крупными линзами фюзена и кsilовитрено-фюзена. Среди кутинизированных форменных элементов явно преобладают оболочки спор.

Таблица 1

Тип угля	Основная гелифициро- ванная масса	Древесные фрагменты		Споры и кутикула
		гелифици- рованные	фюзенизи- рованные	
		в процентах		

Угли с преобладанием древесных фрагментов

Кларен фюзено-ксilовитреновый, блестящий, однородный (рис. 1 а)	70—95	3—15	2—10	до 5
Дюрено-клаген фюзено-ксilовитреновый, блестящий, однородный или неясно-тонкополосчатый, с отдельными штрихами	35—70	15—40	15—20	5—10
Фюзено-ксilовитреновый уголь, блестящий, кsilовитреновый, с отдельными штрихами (рис. 1 в)	5—35	40—75	10—15	4—8
Кларено-дюрн кsilовитреново-фюзеновый	15—35	20—30	25—45	8—10
Дюрн кsilовитреново-фюзеновый (рис. 1 г)	5—15	10—20	45—75	10—14

Угли с преобладанием оболочек спор

Кларен споровый, блестящий, однородный (рис. 1 д)	80—95	2—5	3—5	до 10
Дюрено-кларен споровый, блестящий, однородный, с отдельными штрихами	60—80	3—6	4—9	10—25
Кларено-дюрн споровый, блестящий, неяснополосчатый или с более частыми штрихами	40—60	6—12	10—15	25—35
Дюрн споровый, полублестящий, штриховатый (рис. 1 е)	15—35	6—10	15—20	35—55

Таблица 2

№№ пп.	№ анализа	Место отбора проб (район, шахта, пласт, слой)	Группа метаморфизма	W ^A	A ^A	УГ	C _{гор}	Тип угля
				в процентах				
1	375	Зуевский, 2/3 Зуевка, q ₂ , 4	10	1,68	1,68	5,68	92,52	Дюрено-кларен споровый
2	376	Зуевский, 39 бис, q ₂ , 2	10	1,26	4,76	5,86	92,25	Кларен споровый
3	361	Зуевский, 15, h ₂ , 12	11	1,84	13,04	5,55	93,70	Кларен споровый
4	383	Гуковский, Углерод, K ₂ , 5	11	1,36	0,95	3,65	95,01	Кларено-дюрн, кsilовитрено-фюзеновый
5	324	Хрустальский, 2 им. ВЛКСМ, I ₂ , 6	11	6,95	10,30	7,14	—	Фюзено-ксilовитреновый уголь
6	388	Несветаевский, им. Кирова, K ₂ , 1	13	1,36	7,26	4,40	91,25	Фюзено-ксilовитреновый уголь
7	389	Там же, слой 7	13	1,80	8,62	4,30	94,77	Дюрено-кларен споровый
8	384	Гуковский, 15/16, K ₁ , 6	14	1,75	7,26	5,60	92,19	Дюрено-кларен, фюзено-ксilовитреновый
9	385	Гуковский, 20, K ₂ , 2	14	2,00	5,00	4,70	94,01	Фюзено-ксilовитреновый уголь
10	382	Боково-Ровенецкий, 3 им. Дзержинского, h ₂ , 8	15	1,82	12,58	3,38	96,14	Фюзено-ксilовитреновый уголь

Выделенные типы углей являются крайними членами классов, между которыми существуют переходы.

Химический анализ типов антрацитов показал, что менее метаморфизованные разности 10 и 11 групп метаморфизма, по классификации Донецкого углехимического института (4), могут различаться по выходу летучих веществ и по содержанию углерода. Однако в углях высокой степени метаморфизма (12, 13, 14 и 15 группы) это не выявляется вследствие сильного стирания различий в химических свойствах у отдельных микрокомпонентов. В табл. 2 приводятся химические анализы выделенных типов антрацитовых углей*.

* Химические анализы выполнены в Московском университете и Институте горючих ископаемых АН СССР.

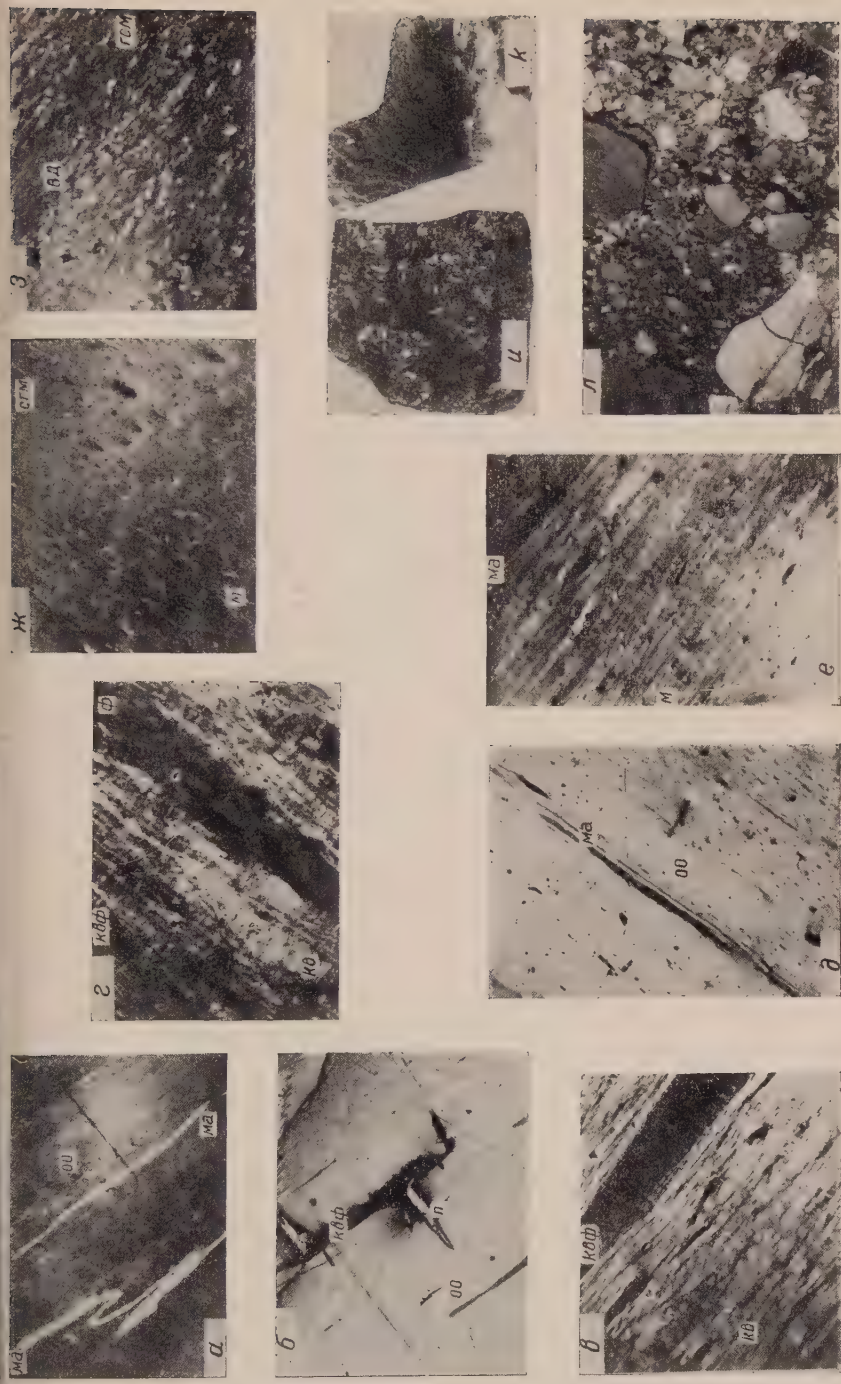


Рис. 1. 1 а — макроспоры в основной массе (темный фон); б — кларен фюзено-ксиловитреновый (николи не вполне скрещены в— фюзено-ксиловитреновый уголь (николи не вполне скрещены); г — дюрен ксилловитреново-фюзеновый (николи не вполне скрещены); д — кларен спорный (николи не вполне скрещены); е — богхед-кеннель (николи не вполне скрещены); ж — кеннель (николи не вполне скрещены); з — струйчатый излом сапропелевого угля (уменьш. в 4 раза); к — струйчатый излом сапропелевого угля (уменьш. в 2 раза); л — естественный брикет антрацита (николи не вполне скрещены). Все с увеличением 85X. ма — макроспоры, оо — водоросли, вд — водоросли, сзм — сапропелево-гумусовая масса, ф — фюзен, кв — ксилловитрен, п — пирит, м — микроспоры, вд — водоросли, сзм — сапропелево-гумусовая масса, гсм — гумусово-сапропелевая основная масса

Сапропелевые антрацитовые угли. Сапропелиты в каменных углях среднего карбона Донбасса встречаются редко. Их строение было описано в работах (², ³, ⁶, ⁷), причем в (⁶) впервые показывается возможность их нахождения в каменных углях высокой степени метаморфизма. Обычно сапропелевые угли слагают слои, приуроченные к верхним и средним частям пластов. В антрацитах сапропелевые угли встречены в виде единичных прослоев среди гумусовых углей.

а. Кеннель (рис. 1 ж). Являясь как бы переходным от гумусовых к сапропелевым углям, кеннель макроскопически выглядит как полуматовый, однородный, иногда со слабой штриховатой основой, с тусклым шелковистым блеском и струйчатым изломом (рис. 1 к). Под микроскопом видна сапропелево-гумусовая основная масса (40—50%) с включением довольно большого количества микроспор (до 30—35%). Остальные компоненты единичны. Для сапропелево-гумусовой основной массы характерно неясно-комковатое строение. Часты рассеянные глинистые включения.

б. Богхед-кеннель (см. рис. 1 з). Макроскопически отличается от кеннеля несколько большей однородностью. Под микроскопом видна гумусово-сапропелевая основная масса, среди которой встречаются микроспоры, но в значительно меньшем количестве, чем в кеннеле, и линзообразные образования, располагающиеся по наслоению, относимые нами к колонии водорослей с плохо выраженным ячеистым строением. Последние при не вполне скрещенных николях обладают несколько пониженной анизотропией по сравнению с кутинизированными компонентами и слабо намечающимся ячеистым погасанием.

Химические анализы сапропелевых углей показывают несколько повышенный выход летучих веществ и пониженное содержание углерода по сравнению с гумусовыми углями той же степени метаморфизма. Эти показатели не остаются постоянными и изменяются с повышением метаморфизма сапропелевых антрацитов подобно тому, как это имеет место в гумусовых углях (см. табл. 3).

Таблица 3

№№ пл.	№ анализа	Место отбора проб (район шахта, пласт, слой)	Группа метаморфизма	W ^A	A ^П	V ^Г	C ^{гор}	Тип угля
				в процентах				
1	105	Зуевский, 39 бис, q _а , 11	10	1,78	9,30	12,50	78,20	Кеннель
2	381	Должанский, 81, i _а , 7	14	2,28	1,67	6,73	75,67	Кеннель

Некоторые макро- и микроскопические различия сапропелевых и гумусовых антрацитов следующие:

1. Сапропелевые угли обычно однородные, полуматовые; обладая зольностью 5—25%, они значительно легче полуматовых гумусовых зольных углей, у которых при таком же блеске содержание золы составляет 50—60% и более.

2. Излом сапропелевых углей, как уже говорилось выше, обычно струйчатый (рис. 1 к), реже раковистый, гумусовых — неправильный, зернистый (см. рис. 1 и).

3. Под микроскопом неоднородность гумусово-сапропелевой и сапропелево-гумусовой основной массы благодаря анизотропии выявляется довольно легко. Так, при не вполне скрещенных николях и повороте столика микроскопа отдельные мелкие участки, в основной массе, часто неправильной формы несколько по-разному (разная интенсивность) погасают и просветляются.

4. Сапропелевые угли оптически менее анизотропны, чем кларены, однако они более анизотропны, чем дюрены или зольные угли.

Детальное изучение распределения типов внутри антрацитовых пластов указывает, что все пласты можно разделить на однородные и комплексные.

Для однородных пластов характерно участие в их строении одного какого-либо типа угля (спорового или древесного), хотя и не исключается наличие подчиненных продлоев разноименных типов углей. Для комплексных пластов характерно сложение разными типами угля, причем намечаются следующие варианты: 1) низ пласта сложен одним типом, верх другим; 2) низ и верх пласта сложены одним, средняя часть пласта другим типом угля.

Нахождение разных типов углей (с преобладанием оболочек спор или с преобладанием древесных фрагментов) в одном и том же пласте может до некоторой степени служить объяснением наличия разных механических и некоторых других свойств, получаемых при испытании послойно отобранных образцов углей в одном и том же пласте. Это заставляет обратить внимание на необходимость обязательного привлечения петрографического анализа при исследовании антрацитов, отбираемых в качестве сырья, идущего на приготовление термоантрацита или в графитовое производство и т. п.

Распределение различных типов гумусовых углей в разрезах изученных пластов показывает, что в Зуевском районе наиболее развиты кларен и дюрено-клареново-споровые угли (около 96%); в Хрустальском, Боково-Ровенском и Должанском районах содержание споровых кларенов уменьшается до 60%, в Несветаевском и Шахтинском районах—до 40%. Угли с преобладанием древесных фрагментов (фюзено-ксиловитреновый уголь и кларено-дюрен ксилловитреново-фюзеновый) наиболее широко (50—52%) развиты в Несветаевском и Шахтинском районах. Такое распределение типов углей, получаемое с некоторым приближением, поскольку в расчет принимались только изученные пласты, может указывать на некоторую разницу в условиях, которые существовали при формировании торфяников в западной и восточной частях площади Донбасса, занимаемой антрацитовыми углями.

Исследованиями С. Hsieh⁽¹³⁾ среди китайских углей выделяется в качестве генетического типа так называемый порошковатый тип антрацита. Антрациты, раздробленные в процессе послойных перемещений в пластах углей под влиянием тектонических процессов, выделяются нами особо. Они названы «брикетированными» (рис. 1 л), поскольку являются естественными брикетами, в которых более крупные частицы угля сцементированы более мелкими.

Таким образом, в результате работы выделены петрографические типы среди антрацитовых углей среднего карбона Донбасса, изучено их распределение в пластах и на площади. Выделенные нами типы антрацитов довольно близки к типам, установленным Л. И. Сарбеевой⁽⁹⁾, и генетическим типам каменных углей Донбасса⁽¹⁾.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
29 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Боголюбова, Тр. лаб. геолог. угля АН СССР, в. 6 (1956).
² Ф. А. Бочковский, Геол. журн. АН УССР, 7, 3 (1940). ³ Ф. А. Бочковский, Сов. геол., сборн. 23 (1947). ⁴ Геолого-углехимическая карта Донецкого бассейна, 8, 1954, в. VIII. ⁵ А. И. Егоров, Бюлл. МОИП, отд. геол., 21, в. 1 (1956).
⁶ А. М. Ищенко, Геол. журн. АН УССР, 8, в. 1 (1941). ⁷ А. М. Ищенко, Сапропелиты Донецкого бассейна, Изд. УССР, 1952. ⁸ А. А. Медведюк, Изв. Новочеркасск. индустр. инст. им. Орджоникидзе, 7 (21) (1940). ⁹ Л. И. Сарбеева, Журн. химия тверд. топлив., 7, в. 5 (1936). ¹⁰ C. Abramski, M. Th. Makowski, W. Mantel, E. Stach, Atlas für angewandte Steinkohlenpetrographie, 1951.
¹¹ A. Dûparque, J. Fanshawe, La structure microscopique des Anthracites. Soc. Geol. Ann. de la Soc. Geol. Nord., 55, (1930). ¹² C. Hsieh, Bull. Geol. Soc. China, 9, № 3 (1930). ¹³ C. Hsieh, Bull. Geol. Soc. China, 2, № 2, (1933). ¹⁴ C. Seyler, Fuel, 2, 217 (1923). ¹⁵ H. Turner, Trans. Am. Inst. Min. and Metall. Engin., 71, 127 (1925).

Л. В. ГОЛУБЕВА

К ВОПРОСУ О ЗНАЧЕНИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЫЛЬЦЫ ВИДОВ РОДА *BETULA* L. ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СТРАТИГРАФИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 7 XII 1956)

Состав спорово-пыльцевых спектров четвертичных отложений многих северных районов показывает, что в течение четвертичного периода береза принимала значительное участие в формировании их растительного покрова. Изучая спорово-пыльцевые спектры четвертичных отложений северной части Западно-Сибирской низменности и используя их для целей стратиграфии автор столкнулся с необходимостью определения видов рода *Betula*. Определение пыльцы только до рода в ряде случаев не позволяет правильно установить тип растительности.

Относительные потепления или похолодания климата на севере Западно-Сибирской низменности проявлялись в чередовании лесных и тундровых ландшафтов. В тех спорово-пыльцевых спектрах, в которых содержалось значительное количество пыльцы березы, без видовых определений трудно было решить, отражают ли они лесные или открытые ландшафты. Среди берез имеются как деревья (*Betula pubescens*, *Betula verrucosa* и др.), так и кустарники (*Betula humilis*, *B. nana*, *B. exilis* и др.). *Betula nana* и другие кустарники в моховой и лишайниковой тундре (в бассейне р. Щучей к северу от 67° с. ш.) часто имеют высоту всего 10—15 см, увеличивающуюся в долинах рек до 0,3—0,8 м. Таким образом, они вместе с травянистыми растениями и кустарничками образуют открытые ландшафты.

Определение видового состава рода *Betula* при изучении четвертичной флоры заставило изменить многие сделанные ранее выводы относительно типа растительности для определенного промежутка времени и в связи с этим изменить или уточнить стратиграфическую принадлежность того или иного горизонта.

В четвертичных отложениях северной части Западно-Сибирской низменности (район нижнего течения р. Оби) автором определена пыльца следующих видов рода *Betula* L.: *Betula pubescens* Ehrh., *B. verrucosa* Ehrh., *B. nana* L. и *B. humilis* Schrank*.

При определении пыльцы видов рода *Betula* основное внимание необходимо обращать на весь комплекс морфологических признаков. Размер пыльцевого зерна, как наиболее изменчивый признак и зависящий от многих причин, менее важен. На это также обратил внимание Карл Госта Веннер (1953), который подверг критике работы различных авторов, основывавших свои видовые определения берез на измерениях диаметра зерна. Он пришел к выводу, что нельзя определить пыльцу *Betula nana* лишь на основании ее маленького размера. К. Фегри (1954) считает, что при измерениях необходимо учитывать как реагируют пыльцевые зерна на длительное сухое хранение. Он отмечает также, что различные типы пыльцевых зерен по-разному реагируют на химическую обработку.

* Определение производилось по методическому руководству, составленному М. Х. Монозон (1955) и на основании эталонной коллекции пыльцы, находящейся в Лаборатории спорово-пыльцевого анализа Геологического института АН СССР

Метод обработки пыльцы при определении видов имеет большое значение. От него зависит размер пыльцевого зерна и четкость строения структуры оболочек. Нами употреблялся ацетолитный метод обработки (обработка смесью уксусного ангидрида и серной кислоты).

Необходимость определения видов рода *Betula* хорошо иллюстрируется спорово-пыльцевой диаграммой торфяника террасы р. Щучьей (бассейн р. Оби). Если все виды березы поместить в группу пыльцы древесных пород, то можно прийти к ошибочному выводу, что за время образования торфяника никаких существенных изменений в составе растительности не

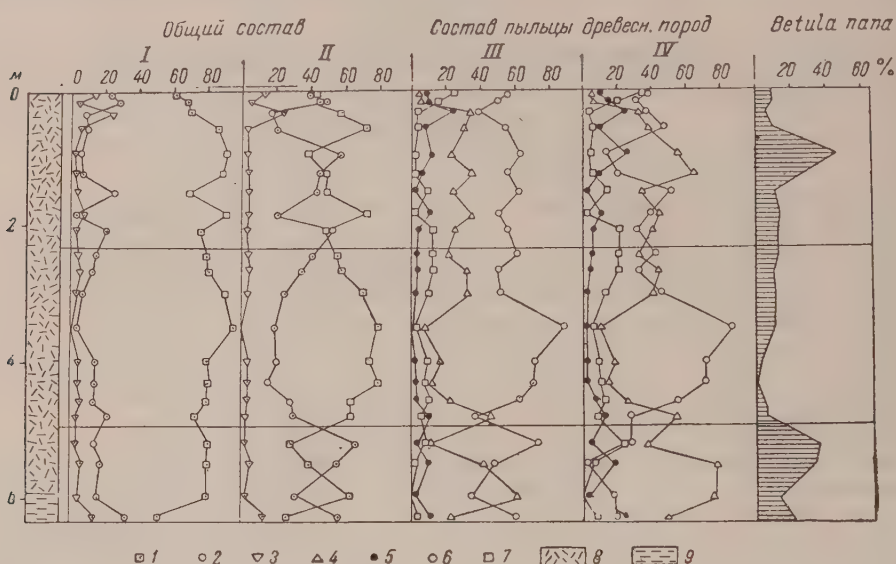


Рис. 1. Спорово-пыльцевая диаграмма торфяника первой террасы р. Щучьей. I — пыльца *Betula папа* включена в состав пыльцы древесных пород; II — пыльца *Betula папа* включена в группу пыльцы кустарничков и травянистых растений; III — пыльца рода *Betula* включает все виды; IV — пыльца *Betula папа* исключена из состава пыльцы рода *Betula*; V — пыльца древесных пород, 2 — пыльца кустарничков, кустарничков и травянистых растений, 3 — споры, 4 — пыльца *Picea*, 5 — пыльца *Pinus*, 6 — пыльца *Betula*, 7 — пыльца *Alnus*, 8 — торф, 9 — суглинок.

происходило: господствовали древесные породы, а среди них преобладала береза (рис. 1, I, III).

Если же среди видов березы выделить пыльцу кустарничков и поместить ее в особую группу вместе с пылью кустарничков и травянистых растений, то выводы получаются существенно иные (рис. 1 II, IV). В нижней и верхней частях диаграммы преобладает пыльца кустарничков, кустарничков и травянистых растений. Видовой состав этих растений свидетельствует об условиях южной зоны тундры и лесотундры. В средней части диаграммы по-прежнему господствует пыльца березы, но представленная, главным образом, пылью *Betula pubescens*. Изменяется и процентное соотношение пыльцы древесных пород. В нижней и верхней частях диаграммы увеличивается содержание пыльцы ели, сосны и ольхи. Проследивая содержание пыльцы *Betula папа* по отношению к общему числу всех сосчитанных зерен пыльцы и спор четвертичных растений, мы видим, что оно возрастает до 40% в нижней и верхней частях диаграммы, а в средней части значительно уменьшается и даже сходит на нет.

Таким образом, исключая пыльцу *Betula папа* и других кустарничков из состава пыльцы древесных пород и помещая ее в особую группу, можно выделить за время образования торфяника три фазы развития растительности: первую — холодную (южная зона тундры и лесотундра), вторую — теп-

лую (лесная зона) и третью—холодную (южная зона тундры и лесотундра). Наличие этих фаз подтверждается также составом спор плаунов и пылью других растений. В настоящее время торфяник террасы р. Щучьей находится в условиях северной зоны лесотундры.

Сопоставляя полученные данные со схемой М. И. Нейштадта (1952) можно допустить, что первая фаза развития растительности соответствует раннему голоцену, вторая фаза (время климатического оптимума)—среднему голоцену и третья — позднему голоцену.

Число примеров, показывающих значение выделения пыльцы кустарников из состава пыльцы древесных пород, можно было бы значительно увеличить как для более молодых, так и для более древних четвертичных отложений. Полученные данные показывают, что преобладание пыльцы березы, в зависимости от того, какими видами этот род представлен, связано либо с потеплением, либо с похолоданием климата. Отсутствие видового определения может привести к неправильным выводам относительно истории развития растительности, а в связи с этим и геологической истории данного района. В настоящее время, к сожалению, еще отсутствуют полные эталонные коллекции, в которых была бы представлена пыльца всех видов рода *Betula*. Поэтому в большинстве случаев возможно определение пыльцы только наиболее распространенных на территории Советского Союза видов.

При плохой сохранности пыльцы, когда нельзя определять виды, нужно стремиться по возможности выделить секции. Для севера Западной Сибири в основном необходимо выделение двух секций: *Nanae Rgl* и *Albae Rgl*, что позволит разделить березы на кустарниковые и древесные формы.

Определение видов рода *Betula* уже начинает входить в практику спорово-пыльцевого анализа. Необходимо продолжать дальнейшие работы в этом направлении.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Нейштадт, Матер. по четвертич. периоду, в. 3 (1952). ² К. Faegri, Geol. fören. i. Stockholm Förhandl., 76, № 1 (1954). ³ С. G. Wenner, Geol. fören. Stockholm Förhandl., 75, № 43 (1953).

М. Х. МОНОСЗОН

О ВИДОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ ИСКОПАЕМОЙ ПЫЛЬЦЫ МАРЕВЫХ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 I 1957)

Значительные требования, которые представляет практика к результатам спорово-пыльцевого анализа, и масштаб решаемых с помощью анализа вопросов заставляют нас обращаться к более детальным определениям пыльцы до рода и вида, а не ограничиваться общими определениями до семейства. Такие определения возможны на основе тщательного изучения пыльцы современных растений и составления соответствующих определителей.

Семейство маревых относится к стенополиновой группе семейств ⁽²⁾, т. е. морфологический тип строения пыльцевых зерен сохраняется единым во всем семействе, несмотря на то, что его представители обитают в самых различных экологических условиях. Для маревых характерна многопоровая, безбороздная пыльца сферондальной формы ⁽¹⁾. Однако в объеме этого единого типа можно выделить некоторые морфологические особенности пыльцы, позволяющие достаточно уверенно делать определения до рода и вида. С этой точки зрения следует отметить, что степень однородности или многообразия в строении пыльцы маревых бывает для разных родов весьма различна. Можно указать ряд родов, в пределах которых определение пыльцы до вида (за некоторым исключением) затруднено, — это роды *Suaeda*, *Atriplex*, *Corispermum* и др. С другой стороны, в пределах таких родов, как *Salsola*, видовые определения возможны с достаточной уверенностью, в связи со значительными многообразием морфологических признаков пыльцы.

В основу определения пыльцы маревых положены следующие диагностические признаки: характер контура зерна, его диаметр, количество пор, их диаметр, четкость поровых канальцев в оптическом сечении, характер и четкость структуры экзины, ее толщина, наличие четкой бесструктурной зоны вокруг пор.

Видовые определения пыльцы маревых возможны также благодаря тому, что отдельные признаки и их сочетания обладают устойчивостью в пределах видов (иногда и родов). Такая устойчивость комплекса морфологических признаков пыльцы для определенного вида была проверена на *Eurotia ceratoides*. Это — растение со значительным широтным распространением, поэтому исследование его пыльцы из различных точек ареала (Дон, Могуджары, Хангай и Красноярский край) представляло определенный интерес. Оказалось, что пыльца всех исследованных экземпляров очень сходна и не имеет каких-либо существенных различий.

Основным принципом для видовых определений пыльцы маревых является использование всего комплекса признаков, характеризующего пыльцу данного вида.

Например, при определении пыльцы *Kochia laniflora* следует учесть крупные размеры зерна (до 31 μ) в сочетании с большим количеством пор (до 74), диаметром 3 μ с их четкой окантованностью и крупноточечной струк-

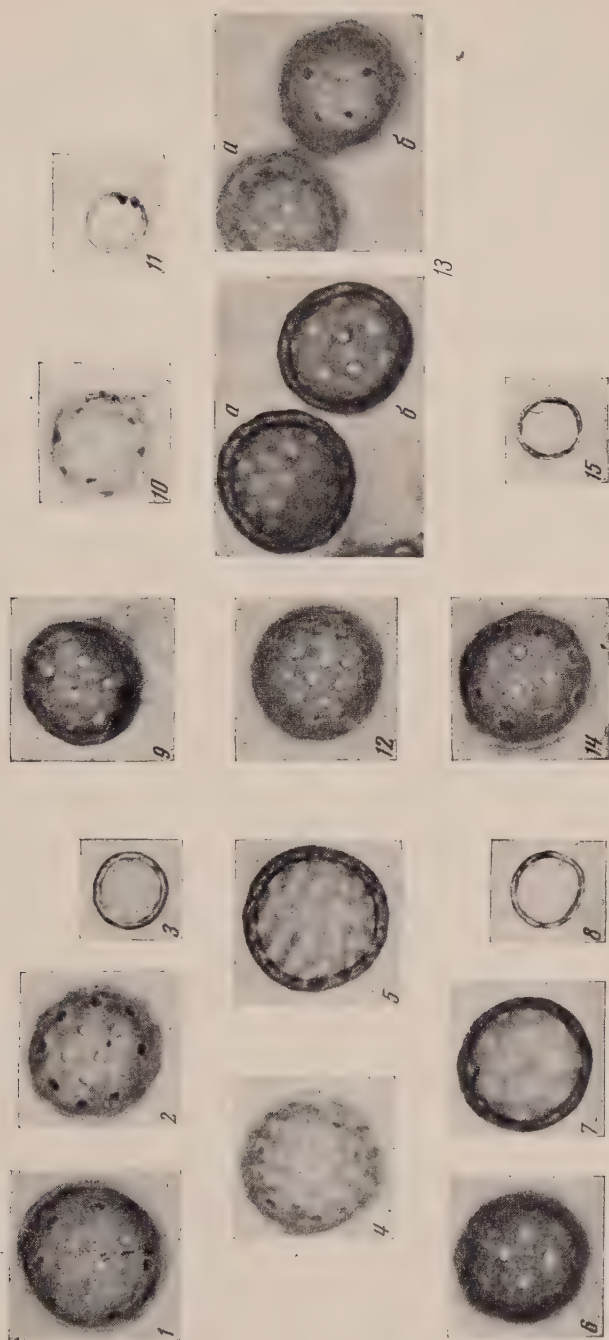


Рис. 1. Микрофотографии пыльцы Chenopodiaceae. 1 — 8 — recentная пыльца; 9 — 15 — фоссильная пыльца из отложений D — DW- эпохи: 1 — 3 — *Eurotia ceratoides*, 4 — 5 — *Kochia prostrata*, 6 — 8 — *Chenopodium foliosum*, 9 — *Eurotia ceratoides* (Бодня), 10, 11 — то же (с. Турчинка), 12 — *Kochia prostrata*, 13 — *Kochia prostrata* (a) и *Eurotia ceratoides* (б) (Бодня) в двух фокальных плоскостях 14, 15 — *Chenopodium foliosum* (с. Турчинка)

урой эскины. Другой вид этого рода—*K. prostrata* обладает иными признаками, а именно сочетанием небольшого размера зерна (19—25 μ) со сравнительно ровным, мало волнистым контуром, большим количеством (до 60) мелких пор (до 2,5 μ) и тонкой эскиной с едва заметной мелкоточечной структурой. Другой пример использования комплекса признаков— объяснение различия пыльцы *Eurotia ceratoides* и *Chenopodium foliosum*. Пыльца первого вида характеризуется ровным, не волнистым контуром, большими размерами зерна (16—23 μ), тонкой эскиной (1,95—2,4 μ), едва заметной структурой эскины. Второй вид имеет также ровный, не волнистый контур, но несколько большие размеры (20,8—27,0 μ), более толстую эскину (2,2—2,8 μ) с четкой структурой. Таким образом, при внешнем сходстве пыльцы этих видов правильность определения возможна лишь при учете всего комплекса признаков.

В пределах семейства маревых можно привести ряд примеров, когда сравнительно однородных в морфологическом отношении родов (*Suaeda*, *Petrosimonia*, *Chenopodium* и др.) удастся определять пыльцу до вида благодаря сочетанию часто довольно тонких, но устойчивых признаков (*Suaeda corniculata*, *S. confusa*, *Petrosimonia brachiata*, *Chenopodium hybridum* и др.).

Наличие подробных описаний и определителя рецентной пыльцы маревых дало возможность произвести ряд видовых определений фоссильной пыльцы. Пыльца маревых в четвертичных отложениях Европейской части СССР (как в ледниковой, так и во внеледниковой области) встречается довольно часто, в больших количествах и в хорошей сохранности*. Однако определения обычно давались лишь до семейства. Вместе с тем, так как экология представителей семейства маревых весьма разнообразна и многие из них являются индикаторами специфических почвенно-климатических условий, нахождение пыльцы определенных родов и видов этого семейства представляет значительный интерес.

Для видовых определений пыльцы маревых существенное значение имело прежде всего выяснение вопроса о сохранности основных диагностических признаков при фоссилизации. Анализ ископаемого материала показал, что перечисленные выше диагностические признаки хорошо сохраняются и на фоссильной пыльце. Нами были произведены видовые определения пыльцы маревых в 50 образцах из 18 пунктов (центральные районы Европейской части СССР, Белоруссии и Украины — начиная с лихвинско-непровского межледникового до конца последнего оледенения, а также Северо-Западный Прикаспий от апшеронских до хвалынских отложений м. табл. 1). Всего было определено около 50 видов, принадлежащих 21 роду. Наибольшее количество видов принадлежит родам *Chenopodium*, *Kochia Salsola*, из остальных родов определено по 1—2 вида. В ряде случаев мы располагали большим числом пыльцевых зерен одного и того же вида (до 60) (*Ch. foliosum*, *Eurotia ceratoides*, *Kochia prostrata*, *Kochia laniflora*, *Ch. album*) из различных пунктов и из отложений различного возраста. Аналогия в размерных данных и описаниях морфологии, позволяет говорить о беспорности их определения.

Сопоставление всех обнаруженных фоссильных пыльцевых зерен маревых с эталонными препаратами и описаниями рецентной пыльцы показало, что фоссиальная пыльца по своим морфологическим особенностям полностью включается в рамки описаний рецентной пыльцы (рис. 1) (1). Однако в ряде случаев некоторые размерные данные для фоссиальной пыльцы отличаются от рецентной расширением пределов колебаний. Для диаметра зерна это расширение ограничено 2 μ в ту или иную сторону, а для диаметра пор и толщины эскины всего 0,5 μ . Например, диаметр зерна *Eurotia ceratoides* в фоссиальном состоянии колеблется от 16 до 23,7 μ , для рецентной

* Видовые определения пыльцы маревых возможны лишь на зернах хорошей сохранности.

Результаты видовых определений пыльцы маревых из четвертичных отложений Европейской части СССР

Возраст	Ледниковая область													Внеледниковая область (Прикаспий)											
	Q_{II}^{LD}		$Q_{II}^{LQ} - Q_{II}^{DQ}$		Q_{II}^{DW}		$Q_{III}^{DW} - Q_{III}^{DW}$		Q_{III}^{DW}		$Q_{III}^{DW} - Q_{III}^{W}$		Q_{III}^{W}		$Q_{III}^{H'} - Q_{III}^{H'}$		$Q_I^{b_1}$		$Q_{II}^{chz_1}$		$Q_{II}^{chz_2}$		$Q_{II}^{chz_3}$		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Пункт*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
1. <i>Chenopodium album</i>	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+		+	+	+	+	
2. <i>C. borys</i>		+				+			+							+									
3. <i>Ch. glaucum</i>			+						+	+	+	+									+				
4. <i>Ch. foliosum</i>			+			+	+	+	+	+															
5. <i>Ch. chenopodioides</i>						+		+	+	+															
6. <i>Ch. hybridum</i>						+		+	+				+	+										+	
7. <i>Ch. urbicum</i>	+									+	+				+										
8. <i>Ch. sp.</i>										+	+		+												
9. <i>Atriplex cana</i>																								+	
10. <i>At. nitens</i>					+											+								+	
11. <i>At. tatarica</i>																								+	
12. <i>At. verrucifera</i>						+	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+	+	+	+	+	
13. <i>At. sp.</i>						+	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+	+	+	+	+	
14. <i>Eurotia ceratoides</i>				+		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+			+	+	+	+	+	+	
15. <i>Axyris amaranthoides</i>																									
16. <i>Camphorosma Lessingii</i>																	+	+							
17. <i>C. monspeliacum</i>							+										+								
18. <i>Kochia prostrata</i>		+	+			+	+	+		+	+	+	+	+	+				+	+	+	+	+	+	
19. <i>K. Scoparia</i>										+	+	+	+							+	+	+	+	+	
20. <i>K. laniflora</i>		+	+		+	+	+		+	+	+	+	+											+	
21. <i>Corispermum declinaum</i>																								+	
22. <i>C. hyssopifolium</i>																								+	
23. <i>C. sp.</i>		+														+	+							+	
24. <i>Agriophyllum sp.</i>																		+						+	
25. <i>Halochemum strobilaceum</i>											+								+	+				+	
26. <i>Kalidium foliatum</i>																								+	
27. <i>Salicornia herbaceae</i>												+			+				+	+				+	
28. <i>Suaeda confusa</i>			+	+		+		+		+										+	+			+	
29. <i>S. corniculata</i>	+		+	+						+														+	
30. <i>S. linifolia</i>							+	+	+	+	+	+	+	+	+				+	+				+	
31. <i>S. sp.</i>			+				+	+	+	+	+	+	+	+	+				+	+				+	
32. <i>Bienertia cycloptera?</i>													+											+	
33. <i>Salsola dendroides</i>																								+	
34. <i>S. foliosa</i>			+						+											+	+			+	
35. <i>S. soda</i>			+							+	+	+												+	
36. <i>S. ruthenica</i>								+																+	
37. <i>S. sp.</i>							+	+			+				+			+	+					+	
38. <i>Olaiston monadrum?</i>				+													+							+	
39. <i>Petrosimonia brachiata</i>																				+	+			+	
40. <i>P. crassifolia</i>													+							+	+			+	
41. <i>P. sp.</i>		+						+			+		+	+	+									+	
42. <i>Halogeton glomeratus</i>								+				+	+							+				+	
43. <i>Polycnemum sp.</i>											+				+				+					+	
Всего определено видов	3	11	4	5	4	14	7	9	11	12	15	10	7	9	4	6	4	4	11	6	3	8	5		
Из них произрастает теперь на данной территории	2	2	1	1	3	4	7	8	3	7	3	3	3	4	3	6	4	3	11	6	3	9	4		

1,2 — Капыровщина (Смоленск. обл.);
3 — Фатьяновка (Рязанск. обл.);
4 — Дмитрово, Истра, (Моск. обл.);
5,9,11 — Плещ (Яросл. обл.)

6,13 — Бодня (Моск. обл.)
7—8 — Турчинка (Житом. обл.)
10 — Кулаки (Слудск. обл.)
12,15 — р. Пра (Рязанск. обл.)
14 — Нерское (Моск. обл.)

16 — оз. Баскунчак (Кара-Гуз)
17 — Черный Яр
18 — п. Фурманово
19,25 — Копановка
20,21 — п. Ленинск
22 — п. Райгород
23 — Карасбан
24 — Баскунчак (вост. берег)

льцы этого вида диаметр колеблется в пределах от 18 до 21 μ ; диаметр зерна фоссильной пыльцы *Chenopodium album* от 21,7 до 31,2 μ —против—30 рецентной пыльцы. Для таких видов, как *Kochia prostrata*, увеличение предела колебаний отмечено не только для диаметра зерна, но и для диаметра пор (2,0—2,6 μ для фоссильной и 2,3—2,5 μ для рецентной пыльцы). Подобные отклонения связаны с тем, что в фоссильном состоянии мы имеем дело с пылью не одного экземпляра, как в эталонах, а с многих экземпляров, а также с материалом, накопившимся за много лет.

Результаты видовых определений маревых вносят существенные дополнения в наши представления о физико-географических условиях периода накопления соответствующих отложений. С точки зрения истории растительности представляет интерес факт нахождения многих видов маревых в ледниковых отложениях вне пределов их современного ареала.

Институт географии
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Х. Моноссон, Тр. Инст. Географии, 52 (1952). ² G. Erdtman, Pollen morphology and Plant Taxonomy Angiosperms, 1952.

Т. С. ИВАНОВА

КЛЕТКИ II ТИПА ДОГЕЛЯ В ТОНКОМ ОТДЕЛЕ КИШЕЧНИКА ПТИЦ

(Представлено академиком К. М. Быковым 21 I 1957)

Еще в прошлом столетии физиологи указывали на наличие самостоятельного рефлекса в вегетативной нервной системе (^{1,2}). Это положение подтверждают и современные физиологи (^{3,4}).

Афферентное звено в указанном рефлексе представляют чувствительные клетки II типа Догеля, которые были отнесены А. С. Догелем к собственным чувствительным нейронам в вегетативной нервной системе на основании морфологических данных. Новейшие гистологические работы подтверждают положение А. С. Догеля и развивают его (⁵⁻⁷).

Клетки II типа Догеля хорошо изучены у млекопитающих, но мало изучены у низших позвоночных, а между тем сравнительно-гистологическим методом можно пролить свет на их природу, на их развитие. В настоящем сообщении мы представляем данные по морфологии клеток II типа у птиц.

В своих исследованиях мы пользовались методом метиленовой синьки в прописи А. С. Догеля.

В интрамуральных ганглиях тонкого отдела кишечника курицы нам удалось обнаружить большое число клеток II типа, которые имеют круглую или овальную форму. От тела этих клеток отходит от 1 до 5 коротких и длинных дендритов. Длинные дендриты уходят за пределы ганглия и теряются в стволах межмышечного сплетения. Короткие дендриты с окончанием располагаются в строме ганглия или по периферии его. Аксон в большинстве случаев берет свое начало от коротких дендритов и уходит от тела клетки.

Как видно на рис. 1, А, клетки II типа располагаются в строме ганглия. От тела клетки отходит четыре коротких дендрита, которые многократно дихотомически делятся, образуя кустики. Терминалы этих кустиков оканчиваются бляшками и колечками. От одного из дендритов берет свое начало аксон, который идет в нервном стволе и теряется в мышечном сплетении.

На рис. 1, Б, изображены две клетки II типа, располагающиеся по ходу нервного тяжа. От тела этих клеток отходят длинные и короткие дендриты. Длинные дендриты идут в нервных тяжах и теряются в межмышечном сплетении. Короткие дендриты дихотомически делятся на несколько веточек. Каждая из этих веточек оканчивается бляшками и колечками, образуя кустиковидные чувствительные окончания. Эти окончания располагаются по ходу нервного тяжа.

Клетки II типа, представленные на рис. 1, В, (см. стр. 208) располагаются в ганглиях межмышечного сплетения. От тела их отходят длинные и короткие дендриты. Длинные дендриты уходят за пределы ганглия и теряются в нервных тяжах. Короткие дендриты многократно дихотомически делятся, образуя

кустик. Терминали этого кустика оканчиваются бляшками и колечками. Такие типичные чувствительные окончания, связанные с клетками II типа Догеля, располагаются по периферии ганглия и отчасти в нервных тяжах. На рис. 1, Г представлена клетка, располагающаяся в ганглии межмышечного сплетения. От тела клетки отходит три коротких дендрита. Каж-

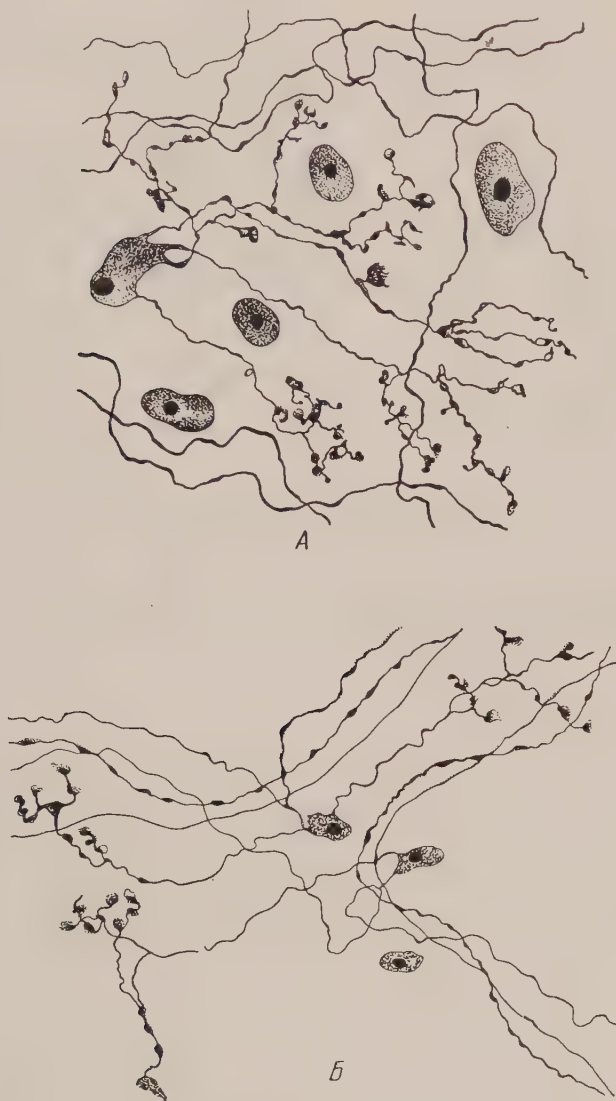


Рис. 1. А, Б. Тонкий отдел кишечника курицы. Чувствительные клетки II типа Догеля. Об. 90, ок. 10 \times . Объяснение в тексте

дый дендрит дихотомически делится на веточки, которые оканчиваются бляшками и колечками, образуя чувствительные окончания кустиковой системы. Данные окончания располагаются между клеток ганглия и по его периферии. От одного из дендритов берет свое начало аксон, теряющийся в нервных стволах межмышечного сплетения. Таким образом, клетки II типа Догеля в тонком отделе кишечника птиц имеют несколько иной морфологический облик, чем клетки II типа млекопитающих.

При детальном изучении данных клеток мы обнаружили, что эти клетки можно разделить на два вида. Первый вид клеток имеет только короткие дендриты, второй вид — и короткие и длинные дендриты. Длинные дендриты расходятся по ганглию в противоположных направлениях, вступая в нервный ствол и теряются в нервных тяжах. Короткие дендриты тех



Рис.1.В,Г, Тонкий отдел кишечника курицы. Чувствительные клетки II типа Догеля. Об. 90, ок. 10 X. Объяснение в тексте

других клеток образуют чувствительные окончания кустиковой формы, которые располагаются в нервных тяжах, в стромах ганглия и на периферии его в мышечной ткани.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Соковнин, Изв. и Уч. зап. Казанск. ун-та., 1877. ² Н. С. Власов, Диссертация, Казань, 1903. ³ Е. И. Синельников, Т. П. Гугель-Маслова, Физиол. журн. СССР, 21, 866 (1937). ⁴ М. В. Сергиевский, Тез. докл. Совещания по проблеме межнейронных связей 27—29 января 1955, г. Ленинград. ⁵ И. Ф. Иванов, Тр. Тат. н.-и. инст. теорет. и клин. мед., в. 4 (1937). ⁶ А. А. Милохин, ДАН, 93, № 5 (1953). ⁷ Т. С. Иванова, ДАН, 85, № 1 (1952).

А. И. ПРИХИМОВИЧ и А. М. ЗЕЛЕНИН

ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГИПОФИЗА В ПРОЦЕССЕ ПОЛОВОГО СОЗРЕВАНИЯ КАРПА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 8 I 1957)

Гипофиз костистых рыб экскретирует гонадотропный гормон, под влиянием которого завершается созревание гонад, наступают процессы овуляции нереста (¹⁻⁶). Указанные процессы коррелируют не только с функциональными, но и с гистологическими изменениями гипофиза (^{1, 2, 4, 5, 7, 8}). Экспериментально показана на рыбах локализация клеток, вырабатывающих гонадотропный гормон, в гипофизе (³).

У половозрелого карпа ранее исследовали гистологические изменения гипофиза по сезонам (⁶), но так как гипофиз рыб, как и других позвоночных, вырабатывает не только гонадотропный гормон, гонадотропная функция могла быть искажена экскрецией других гормонов. Локализация клеток гипофиза, вырабатывающих другие гормоны, у костистых рыб неизвестна, поэтому выделить цитологические изменения, связанные с разносторонними функциями гипофиза, пока трудно. Особенно такие затруднения могут возникнуть при исследовании рыб с порционным икротетанием, так как отдельные кладки икры разделены относительно короткими промежутками времени. Поэтому нам казалось целесообразным исследовать у карпа, как порционно-нерестующей рыбы, изменения гипофиза, связанные не с половыми циклами, а с процессами полового созревания.

Материалом для исследований служили карпы-сеголетки, годовики, двухлетки, двухгодовики и трехлетки. Карпы были получены из выращенных нагульных прудов Фалештского и Глодянского рыбхозов Молдавской ССР. До вскрытия карпов измеряли и взвешивали. Затем их вскрывали, извлекали гипофиз и гонады и фиксировали в жидкости Буэна с формалином. Приготовленные срезы 5 μ толщиной окрашивали азонам по Гейденгайну. Во время вскрытия определяли пол и стадию зрелости гонад визуально и по микропрепаратам. Оценку стадий зрелости гонад производили по В.А. Мейену (⁹).

Описана в основном только та часть гипофиза, в которой локализуются клетки, вырабатывающие гонадотропный гормон. Эту часть гипофиза одни исследователи (^{4, 5, 7, 8, 10-14}) называют переходной зоной, а другие (^{1, 2, 15-17}) — промежуточной долей (рис. 1). Мы в своих описаниях называем ее переходной зоной.

Многими гистологическими и цитологическими исследованиями установлено, что изменения в гипофизах костистых рыб происходят, главным образом, в переходной зоне. В передней доле преобладают ацидофильные клетки. Промежуточной между нею и переходной зоной доле значительное большинство клеток составляют ацидофилы, но они слабо окрашиваются азонами. В небольшом количестве в этой доле присутствуют хромофобные клетки. Лишь переходная зона содержит одновременно все три типа клеток, соотношение и структура которых может изменяться в зависимости от функционального состояния гипофиза.

Сеголетки зеркального карпа, пойманные в конце августа в выращенном пруду, весили в среднем около 40 г. Их гонады находились на первой стадии зрелости, но все же визуально можно было определить их пол. Сеголеток, гипофиз которого дан на фотографии (см. рис. 1), являлся самкой, весившей 30 г. На сагиттальном срезе через гипофиз отчетливо видны все части гипо-

физа. Переходная зона этого гипофиза состоит из большого числа ацидофилов и небольшого количества хромофобных клеток. На границе с главной долей ацидофилы имеют сходство с ацидофилами передней доли, но отличаются более интенсивной окраской цитоплазмы азокармином. Среди них расположены группы более мелкие клетки, цитоплазма которых бесцветна. Это еще не дифференцированные клетки. Они округлые, ядра расположены эксцентрично. Их количество увеличивается от периферии к центру переходной зоны. Ядра всех родов описанных клеток одинаковы по форме, окраске и структуре. В возрасте одного года у карпов, пойманных в апреле после зимовки в пруду, структура гипофиза не изменяется. В переходной зоне те же типы клеток, что и у сеголетка (рис. 2).

У карпов двухлеток (1+) в гипофизе видны некоторые изменения по сравнению с сеголетками и годовиками. Прежде всего следует отметить, что в этом возрасте отдельные самцы могут быть половозрелыми, тогда как гонады самок находятся на II или на II—III стадии зрелости. В цитоплазме овоцитов таких самок только стали появляться вакуоли, что означает переход к вителлогенезу. Нас интересовало в данном случае, не отразилось ли различие в стадии зрелости гонад между самцами и самками карпа в этом возрасте на гистологической структуре их гипофизов.

В переходной зоне у самцов и самок увеличилось число базофилов по сравнению с таковыми у карпа-годовика. У последнего в переходной зоне в среднем в одном срезе находилось 50% ацидофилов, 16% базофилов и 34% хромофобных клеток, тогда как у двухлеток было обнаружено 56% ацидофилов, 36% базофилов и 8% хромофобных клеток. Кроме того, следует отметить, что форма ацидофилов несколько изменилась. Они вместо овальной приняли полигональную форму, но несколько удлинненную и заостренную с одного конца. В тупом конце клетки помещается ядро. Цитоплазма гетерогенная, что позволяет считать ацидофилы активными. С их активной деятельностью, как мы полагаем по аналогии с земноводными, птицами и млекопитающими, связано усиление продуцирования гормона, стимулирующего рост организма. Действительно, в августе двухлетки карпа интенсивно росли.

Значительная разница была обнаружена между базофилами переходной зоны самцов и самок. У самцов в отдельных местах исчезали границы базофилов, и их цитоплазма сливалась в сплошную массу вещества, окрашенного неоднородно анилиновым синим. В этой массе вещества в отдельных клетках видны большие и малые (разной формы) неокрашивающиеся вакуоли. Такое состояние бывает обычно, как это отмечено рядом авторов (1, 2, 5, 6), у костистых рыб во время активной гонадотропной функции гипофиза в связи с голокринным характером секреции и выведением секрета из гипофиза нейрокринным путем. Самцы в это время были зрелыми и текучими. У самок таких явлений не наблюдали; базофилы отличались тем, что их цитоплазма была как бы пенистой и содержала в себе много мелких, неокрашенных капель, что говорит об их активном состоянии (рис. 3). Самки еще не созрели, поэтому нельзя связывать активность базофильных клеток переходной зоны с гонадотропной функцией. Можно лишь предположить, по аналогии с другими классами позвоночных, что активность базофилов связана с их тиреотропной функцией.

З. Ф. Исаченко (17) считает, что тиреотропный гормон связан с функцией промежуточной доли гипофиза, которую автор называет переходной зоной. Экспериментальные данные Исаченко необходимо подтвердить новыми опытами, так как автором были использованы только ацетонированные гипофизы. Оливеро (5) полагает, что в переходной зоне гипофиза существуют два вида базофилов, из которых одни продуцируют гонадотропный гормон, а другие — тиреотропный.

В апреле следующего года из пруда были отловлены карпы двухгодичники. Они весили 700—800 г. Гонады самок находились на III стадии зрелости. В переходной зоне гипофиза этих карпов обнаружено активное со-

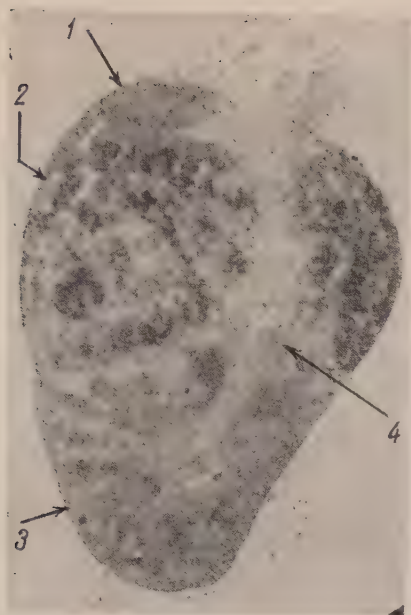


Рис. 1. Сагиттальный срез гипофиза сеголетка карпа весом 60 г: 1 — передняя доля, 2 — переходная зона, 3 — промежуточная доля, 4 — нервная доля. Ок. 5, об. 10×

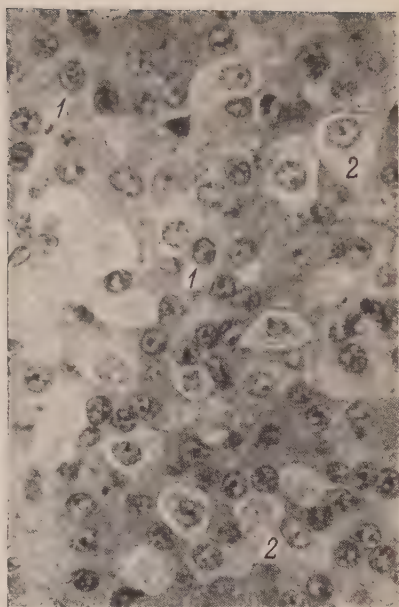


Рис. 2. Переходная зона гипофиза карпа-годовика: 1 — ацидофильные клетки, 2 — хромофобные клетки. Ок. 7, об. 90×

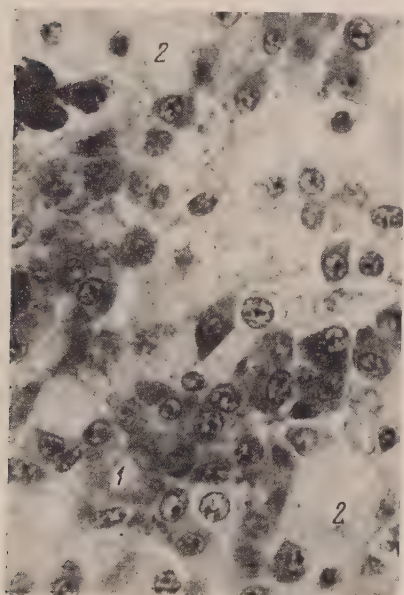


Рис. 3. Переходная зона гипофиза карпа-двухлетка: 1 — ацидофильные клетки, 2 — базофильные клетки. Ок. 7, об. 90×

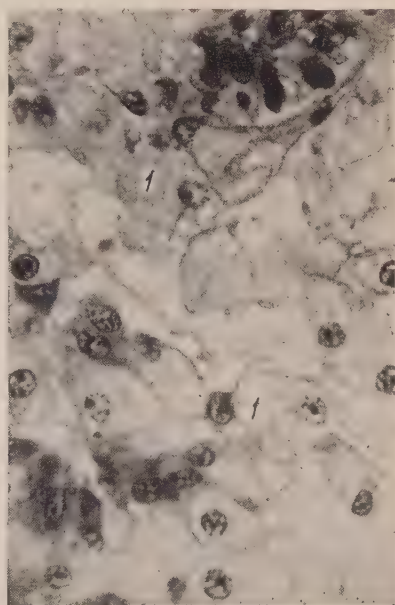


Рис. 4. Переходная зона гипофиза карпа-трехлетка после нереста: 1 — базофильные клетки. Ок. 7, об. 90×

стояние не только базофильных, но и ацидофильных клеток. Базофильные клетки по структуре цитоплазмы мало отличаются от базофилов гипофиза сених карпов двухлеток. Такое состояние базофильных клеток переходной зоны гипофиза дает право полагать, что они активны и готовы к иреотропной функции.

Следующая группа карпов — трехлеток (2+) представляла интерес: она состояла из двух подгрупп, из которых одни росли интенсивно с первого года жизни и к осени третьего лета достигали в среднем около 3 кг веса, тогда как рыбы другой подгруппы росли менее интенсивно: их вес к осени колебался в пределах 1200—1800 г. Эти две подгруппы карпов отличались также степенью зрелости гонад. Яичники первой подгруппы карпов в начале лета находились на IV стадии зрелости, а в июле карпы отметали икру; гонады карпов второй подгруппы к осени завершили развитие III стадии, они переходили в IV стадию зрелости. Такое различие в состоянии зрелости гонад должно было соответствовать различию в гистологической структуре гипофизов двух подгрупп карпов, тем более, что хорошо известно наличие взаимосвязи в функции этих органов.

Переходная зона гипофиза самцов и самок трехлеток из подгруппы с более медленным темпом роста также отличалась состоянием базофильных клеток. У самцов, так как их гонады находились в текучем состоянии, базофилы превратились в сплошные поля базофильной субстанции, расположенные между группами ацидофильных клеток. В этих полях видны светлые, неокрашенные пустоты разной величины и формы. Последние, очевидно, являются экскретом базофильных клеток, в котором содержится гонадотропный гормон. Ядра расположены неравномерно, группами, и часть из них деформируется. Несколько иную картину можно видеть в переходной зоне гипофиза самки. Базофильные клетки лишь местами стали сливаться, а у большинства клеток видны границы. В них также видны неокрашенные пустоты, но они еще малы и округлы. Надо полагать, что здесь пока лишь подготавливается процесс голокринии базофильных клеток.

У самок трехлеток из подгруппы с интенсивным темпом роста, впервые нерестившихся, в переходной зоне гипофиза была сильно выражена голокриния, резорбционные процессы базофильных клеток активизированы. Размеры ацидофилов становятся значительно меньше. Видны пустоты. Ядра базофилов деформируются (рис. 4). Такие картины для посленерестового состояния гипофиза порционно-нерестующих рыб описаны в (2).

Таким образом, гистологическое состояние переходной зоны гипофиза карпа и, видимо, других видов порционно-нерестующих рыб не дает возможности в связи с голокринией клеток перед нерестом и после него обнаружить иреотропную функцию гипофиза. Этот вопрос можно решать лишь на неполовозрелых рыбах.

Иреотропная функция, вероятно, связана по аналогии с тем, что свойственно другим позвоночным животным, также с базофилами переходной зоны.

Молдавский филиал
Академии наук СССР

Поступило
3 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Гербильский, Тр. лаб. основ рыбоводства, **1**, 25 (1947). ² Б. Н. Казанский, Тр. лаб. основ рыбоводства, **3**, 64 (1949). ³ Б. Н. Казанский, М. Персов, ДАН, **61**, 169 (1948). ⁴ Н. Buchmann, Zool. Jahrb., **66**, 19 (1940). ⁵ M. Oliveau, Ann. Inst. Oceanogr., **29**, 95 (1954). ⁶ W. M. Scruggs, Morphol., **88**, 441 (1951). ⁷ T. Kerr, Quart. J. Micr. Sci., **33**, 299 (1942). ⁸ I. Leenstein, Zoologica, **24**, 47 (1939). ⁹ В. А. Мейен, Изв. АН СССР, сер. биол., **3**, 39 (1939). ¹⁰ А. И. Ирихимович, ДАН, **60**, 133 (1948). ¹¹ W. M. Scruggs, Morphol., **65**, 187 (1939). ¹² J. N. Harms, Zs. wiss. Zool., **146**, 417 (1935). ¹³ Fr. Aagen, Zool. Jahrb., **61**, 467 (1936). ¹⁴ I. M. Robeson, Anat. Rec., **72**, Suppl. 6 (1938). ¹⁵ В. М. Кузнецова, Тр. лаб. основ рыбоводства, **1**, 121 (1947). ¹⁶ А. Г. Конрадт, Тр. лаб. основ рыбоводства, **2**, 148 (1949). ¹⁷ З. Ф. Исаченко, АН, **78**, 1053 (1951).

А. Л. ШАБАДАШ

ГИСТОХИМИЯ РИБОНУКЛЕОПРОТЕИДОВ МИТОХОНДРИЙ НЕРВНОЙ КЛЕТКИ

(Представлено академиком А. В. Палладиным 20 II 1957)

При морфологическом изучении нервной ткани обычно уделяется больше всего внимания специфическим внутриклеточным органоидам нейрона и аппаратам связи — синапсам. Со времени обнаружения тигроида и нейрофибрилл многие ученые стремились установить корреляции функциональных и морфологических изменений нейронов. Наиболее успешным был анализ секционного патологического материала, где, очевидно, длительные и массивные превращения нервных элементов приводят к образованию общеизвестных типов повреждений клеток и их отростков (¹). Однако для учета быстро протекающих физиологических процессов опыт патогистологических заключений оказывается недостаточным. Критическая проверка опубликованных в литературе данных показывает, что тигроид и нейрофибриллы у млекопитающих устойчиво сохраняются в потоке и смене разнообразных функциональных состояний, если экспериментальная нагрузка на нервную систему не переходит критического предела. В последние годы появился ряд ценных работ, в которых путем избирательной абсорбции в ультрафиолетовой области (²⁻⁵) и микро-рентгенографии (^{6, 7}) обнаружено расходование рибонуклеиновой кислоты (РНК) в моторных клетках спинного мозга при значительной мышечной деятельности и в нейронах слуховых ганглиев при 3-часовом раздражении интенсивным звуком (80 дб); в клетках Пуркинье у кроликов, подвергавшихся вращению, увеличивается содержание липидов. Но даже в этих трудах, изобилующих цифровыми данными, остаются в тени два объективных фактора: 1) сила и длительность действия раздражителя, фактически приближающиеся к травматическому воздействию, и 2) временные сроки ответной реакции нервной системы, осуществляющейся в течение многих часов и даже суток (²). Анализ процессов с учетом параметров времени убеждает, что описанные изменения РНК тигроида не могут являться первичным, непосредственным следствием условий опыта: их следует оценивать как результат многозвенной, ступенчатой реакции, механизмы и показатели которой требуют выяснения.

По существу, итоги новейших исследований тигроида, использующих наиболее современную технику, совпадают с данными Ниссля (⁷) и ван Гехухтена (⁸), опубликованными 50 годами ранее. Между тем несомненно, что рибонуклеопротеиды играют существенную роль в биологии нервной клетки, и их локализация не ограничена глыбками тигроида. Об этом свидетельствует, в частности, сопоставление количеств РНК в двигательных клетках спинного мозга, определенное, с одной стороны, путем ультрафиолетовой микроспектроскопии (1,7%) и, с другой, — микрохимическим анализом (2,4—2,6%) (^{7, 10}).

Очередной задачей гистохимического изучения нервной системы, т. е. одновременного исследования химических свойств и структуры субстрата, является выяснение взаимоотношений специфических органоидов нейрона с другими, общеклеточными образованиями, значение которых в мета-

болизме и морфогенезе клеток громадно. Я имею в виду митохондрии, микросомы, сетчатый аппарат и т. п., изучение которых в других тканях (например, железистой и мышечной) обогатило науку в последнем десятилетии данными исключительного значения (¹⁰⁻¹²).

Клеточная реактивность немыслима без участия ферментов. Между тем тигроид и нейрофибриллы не обладают отчетливо выраженной ферментной активностью или, во всяком случае, далеко уступают в этом отношении митохондриям. Поэтому взаимосвязанное исследование функционально разнообразных органоидов нервной клетки должно углубить понимание ее биологических особенностей.

Митохондрии нервной системы неоднократно подвергались изучению (^{14, 13}), однако эмпиричность использованных приемов исследования, лишенных надежного теоретического обоснования, привела к чрезвычайно противоречивым и во многом недостоверным выводам. Достаточно указать на несовместимые утверждения об исключительной устойчивости митохондрий (¹⁴) и об их чрезвычайной лабильности (^{16, 17}).

В целях одновременного гистохимического исследования тигроида, митохондрий и ядрышка мною предложен метод цветного обнаружения рибонуклеопротеидов (РНП), основанный на учете различий их изоэлектрических точек в конкретных структурах (¹⁹). В нервной системе митохондрии содержат от 9 до 20% пентозо-нуклеиновой кислоты (²⁰) и, следовательно, должны быть доступны визуальному обнаружению не менее, чем тигроид.

Существо метода состоит: 1) в быстрой (60—90 сек.!) фиксации всей нервной системы инъекцией большого количества адекватной смеси под большим давлением (²¹); 2) в одновременном торможении рибонуклеазы и осаждении РНП спиртовым раствором CuNO_3 ; 3) в окраске депарафинированных тонких срезов в растворе 0,002—0,003 М метиленовой синью с точно установленным рН. Путем систематических исследований окраски в буферных растворах с варьирующей величиной рН мною установлено, что изоэлектрические точки (т. е. зоны невосприимчивости основного красителя) РНП тигроида стоят от соответствующих точек РНП митохондрий у лабораторных животных на 0,4—0,5 единицы шкалы рН; это позволяет безотказно, на массовом серийном материале, выявить всю совокупность митохондрий в конкретных нервных клетках и их взаимоотношения с глыбками тигроида в различных функциональных состояниях; одновременно наши микропрепараты дают возможность учитывать РНП и ДНП в ядрышке и ядре нервных и глиальных клеток.

Несмотря на громадное количество исследований, гистохимическая характеристика митохондрий известна лишь в самых общих чертах. На основании красочных реакций, фазоконтрастного и электроноскопического наблюдений и микрохимического анализа изолированных митохондрий различают белковую сердцевину («тело») и двуслойную оболочку, которая содержит большое количество липоидов и вдается в виде перегородок внутрь центрального стержня. Следовательно, результаты гистохимических исследований будут в морфологическом отношении не вполне одинаковы в зависимости от того, какие компоненты митохондрий выявляются данным методом. Сопоставление наших препаратов со срезами, в которых выявлялись липоиды (фиксация по Рего или Шампи и окраска гематоксилином либо фиксация и окраска по Бейкеру), показало, что РНП в митохондриях сосредоточены в белковом стержне тела и, насколько позволяют судить максимальные иммерсионные увеличения микроскопа, располагаются в поверхностной его зоне. Природа РНП, избирательно выявляемых нашей окраской в интервале рН 3,5—3,9, доказана специфическим ферментоллизом кристаллической рибонуклеазой (1 мг на 1 мл раствора в течение 1 часа при 37°), нацело их исключаящим.

Цветное обнаружение РНП позволило определить: 1) форму и размеры белковой основы митохондрий; 2) физико-химические особенности РНП в различных органоидах нейрона; 3) относительный уровень содержания РНП.

Наш анализ будет посвящен характеристике митохондрий нейрона в состоянии покоя. По общебиологическим соображениям можно было предположить универсальное наличие митохондрий в элементах центральной нервной системы; однако фактически системность их распределения, так же как и преимущественная форма и количество их не были исследованы. Многочисленно обнаружены митохондрии во всех основных категориях нейронов центральной нервной системы: в двигательных клетках спинного мозга и мозгового ствола, в афферентных ганглиозных клетках, в клетках коры больших полушарий, в интермедиарных нейронах и клетках центральных отделов вегетативной иннервации. Типическая форма митохондрий, очерченная расположением РНП, в покоящихся нейронах* является палочковидной. Размеры белкового стержня $1,5-3,5 \mu$ в длину и $1,0-0,5 \mu$ в толщину; в клетках спинальных ганглиев в условиях длительного отдыха наблюдаются более длинные митохондрии, достигающие $5-7 \mu$. Следует сразу подчеркнуть, что ограничение источников раздражения различных нейронов крайне сложно, и поэтому выявление «нормы покоя» митохондрий требует немалого искусства экспериментатора. Митохондрии располагаются во всех промежутках цитоплазмы, свободных от тигроидных глыбок. Естественно, что далеко не все они попадают в плоскость среза своим длинным диаметром, фокусируя участки различной глубины ($4-6 \mu$) среза, при помощи бинокулярного микроскопа легко убедиться, что точечный срез соответствует сечению отвесно или косо лежащей митохондрии. Распределение митохондрий в теле клетки и ее дендритах довольно равномерно. Конус отхода аксона характеризуется значительным снижением количества митохондрий, сопровождающимся параллельным увеличением числа микросом, наиболее крупные из которых едва различимы в обычном микроскопе; тон окраски микросом метакроматичен и в отличие от сине-фиолетового цвета митохондрий является лиловым или красно-фиолетовым**; поэтому в местах скопления микросом наблюдается сдвиг цвета в длинноволновом направлении. Ингомогенность структуры улавливается при вращении микрометрического винта. В стволике аксона митохондрий немного (хотя, возможно, пропорциональность соотношений с единицей объема аксо- и цитоплазмы одинакова), и они локализируются главным образом по периферии окружности, в пограничной с шванновскими клетками зоной.

Обнаружение митохондрий показало наличие двух категорий дендритов у крупных (преимущественно, моторных) нейронов; в первой, обычной, располагаются удлинённые островки тигроидных глыбок, между которыми изобилуют митохондрии; у второй, представленной чаще всего одним дендритом, тигрионд отсутствует, и лишь однородность содержания в них митохондрий позволяет проследить их от тела клетки до концевой отдела; эти рецепторы, как правило, связаны со стенкой проходящего поблизости капилляра.

Физико-химические свойства РНП в митохондриях видоизменены по сравнению с аналогичным компонентом тигриоида: во-первых, изоэлектрическая точка РНП-комплекса в митохондриях при нашей фиксации соответствует $pH\ 3,3-3,5$ и, следовательно, находится в более кислой зоне, чем для тигриоида тех же самых клеток; во-вторых, при окраске полихромной метиленовой синью или чистым красителем, но в бифталатном буфере, цвет митохондрий ясно метакроматичен — они фиолетовые, тогда как тигрионд, темно-голубой или чисто синий. Трудно сказать, чем обусловлена метакроматичность окраски митохондрий; возможно, что она свидетельствует о большем, чем в тигриоиде, числе диссоциированных фосфорнокислых групп, что соответствует данным литературы по метакромазии и более низкому значению изоэлектрической точки (ИЭТ).

* Животные исследовались в условиях длительного (1—2 часа) наркотического сна, обусловленного амиталом, тиопенталом и другими барбитуратами.

** Особенно при окраске с бифталатным буфером.

Изложенный материал свидетельствует, что РНП локализуются в нервной клетке не только в ядрышке и в глыбках тигроида, но и в митохондриях, количество которых в теле нейрона и дендритах весьма велико. Гистохимическое обнаружение РНП в митохондриях нервной ткани характеризует их морфологию и функциональную изменчивость.

Дифференциальные физико-химические различия РНП (в частности, их ИЭТ) отображают вероятные биологические особенности комплекса РНП и другими составными веществами в митохондриях, тигроиде и ядрышке нервной клетки. Любое суммарное определение РНП в нервной клетке в эксперименте объединяет результаты изменений РНП в функционально и морфологически различных образованиях (ядрышко, митохондрии, тигроид). В этих условиях изменение содержания РНП не может быть адекватно истолковано.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
16 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Spielmeier, Histopathologie des Nervensystems, Berlin, 1922. ² H. Hyden, Acta Physiol., Scand., Suppl. 17 (1943). ³ C. Hamberger, H. Hyden, Acta Oto-laryngol., Suppl. 61 (1945). ⁴ C. Hamberger, H. Hyden, Acta Oto-laryngol., Suppl. 75, 36 (1949). ⁵ Е. А. Моисеев, Физиол. журн. СССР, 33, 557 (1947). ⁶ S. O. Brattgard, Acta Radiol., Suppl. 96 (1952). ⁷ S. Brattgard, H. Hyden, Acta Radiol., Suppl., 94 (1952). ⁸ F. Nissl, Enzykl. mikr. Technik, 2, 243 (1910). ⁹ Van Gochuchten, L'anatomie du systeme nerveux. Louvain, 1906. ¹⁰ H. Hyden, J. Embryol. Exp. Morphol., 1, 315 (1953). ¹¹ W. Schneider, J. His. biochem. and Cytochem., 1, 212 (1953). ¹² O. Lindberg, L. Ernster, Protoplasma, 3, № 4 (1954). ¹³ Tissue fine structure, J. biophys. bioch. Cytol., 2, Suppl. (1956). ¹⁴ W. Andrew, Intern. Rev. Cytol., 5, 156 (1956). ¹⁵ П. Е. Снегачев, Арх. патол., 13, 40 (1951). ¹⁶ W. Andrew, 3, Congr. Gerontol., 11 (1954). ¹⁷ F. Hartmann, Anat. Rec., 118, 19 (1954). ¹⁸ E. Dempsey, J. biophys. bioch. Cytol., 2, 305 (1956). ¹⁹ А. Л. Шабалаш, ДАН, 91, 405 (1953). ²⁰ H. McIlvain, Biochemistry and the Central Nervous System, London, 1955. ²¹ А. Л. Шабалаш, Проблемы гистохимии гликогена нормальной нервной системы, М., 1949.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. Ф. АНДРЕЕВА и Э. Я. НАЛЬБОРЧИК

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
РАСТЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СОСТАВ
ПРОДУКТОВ ФОТОСИНТЕЗА**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 III 1957)

Работами последних лет с применением изотопного и хроматографического анализов показано образование аминокислот и белков при фотосинтезе (¹⁻⁷). Однако неизвестно, какова доля белков и аминокислот среди продуктов, образующихся при фотосинтезе. Изменяется ли их количество у растений с различным обменом веществ, у одного и того же растения в процессе онтогенеза, при воздействии внешних условий?

Известны данные, указывающие на различное распределение углерода, усваиваемого в процессе фотосинтеза, по отдельным фракциям веществ в зависимости от типа растений и условий осуществления фотосинтеза (⁸⁻¹¹).

В данной работе мы хотели проследить участие углерода, усваиваемого в процессе фотосинтеза, в образовании аминокислот, белков и углеводов при различных физиологических условиях, при изменении внешних факторов среды.

В связи с тем, что объектами исследования в предыдущих работах, изучающих образование белка при фотосинтезе, служили отрезанные листья или высадки из листьев, в I серии опытов мы провели изучение синтеза белка на свету и в темноте у листьев, не отделенных от растения, находящихся в естественных условиях роста. Опытным растениям фасоли и махорки, выращенным в вегетационных сосудах на смеси Гельригеля при $1/2$ норме азота, накануне опыта в темноте давался через корень 1% раствор $(\text{N}^{15}\text{H}_4)_2\text{SO}_4$ с тяжелым азотом 10-кратного обогащения.

Обогащенные таким образом тяжелым азотом листья (контроль) не отделенные от растения, экспонировались в течение 4 час. при солнечном освещении; часть листьев во время экспозиции затемнялась.

Для сравнения был проведен опыт, в котором тяжелый азот давался отрезанным листьям через черешок, а во время экспозиции на свету и в темноте половинки листьев плавали на том же растворе (табл. 1, опыт 3).

После опыта определялось содержание N^{15} в белках всего листа, а также в белках хлоропластов и плазмы отдельно, по методике, описанной ранее (³)*.

Как видно из полученных данных (табл. 1), во всех опытах тяжелый азот был обнаружен в белках листьев, хлоропластов и плазмы как в листьях, находящихся на свету, так и в листьях затемненных. Однако белки листьев и хлоропластов содержали больше тяжелого азота при экспозиции листьев на свету, что указывает на наличие синтеза аминокислот и белка при фотосинтезе.

* Определения изотопа N^{15} на масс-спектрометре проведены М. В. Тихомировым в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, за что выражаем ему искреннюю благодарность.

Усиленное поступление тяжелого азота в белок хлоропластов на свету наблюдалось у всех исследуемых нами объектов: у фасоли, махорки, хлопчатника — как на отрезанных листьях, так и на листьях, не отделенных от растений.

Во II серии опытов изучалось влияние физиологического состояния растения и внешних воздействий на образование белка и аминокислот при фотосинтезе. В исследовании применялся радиоактивный углерод C^{14} .

Опытные растения: фасоль, подсолнечник, кукуруза — выращивались обычной почве в вегетационных сосудах.

Радиоактивная углекислота вводилась в листья при помощи прибора О. И. Новицкого (12), позволяющего экспонировать листья в токе воздуха $C^{14}O_2$ без отделения их от растения. Экспозиция (10 мин.) проводилась в воздухе, содержащем 3% O_2 . $C^{14}O_2$ давалась из расчета 1,5 μ Си на один лист. Интенсивность освещения 40 000—50 000 лк, температура воздуха 20—24°.

После опыта листья фиксировались твердой углекислотой, и в них определялось содержание C^{14} в белках, углеводах и во фракции на обменниках, основную массу которой составляют аминокислоты и отчасти органические кислоты. Выделение препарата белка велось в отдельной навеске. Листья тщательно растирались, полученная суспензия освобождалась от клеточных стенок фильтрованием через полотно. Белок суспензии осаждался, после подкисления HCl, нагреванием (3 мин. при 100°), затем отцентрифуговывался и очищался от пигментов, липоидов и крахмала по методике, описанной ранее (6).

Для выделения углеводов использовалась параллельная навеска листьев, которая растиралась и подвергалась гидролизу с 2%-й HCl в течение 3 час. После очищения гидролизата от белков определялась его общая активность; затем углеводы отделялись от всех остальных веществ при помощи катионита СБС и анионита ПЭ-9, и их активность определялась после упаривания на латунных дисках. Активность фракции, оставшейся на обменниках после удаления углеводов, определялась по разнице между общей активностью фильтрата и активностью углеводов. Во всех случаях учитывалась удельная и общая активность веществ на 100 см² листовой поверхности.

В табл. 2 приведены данные распределения радиоактивного углерода в продуктах фотосинтеза у разных растений. Все растения находились в периоде вегетативного роста. Мы видим, что у исследуемых растений не только наблюдается различная интенсивность фотосинтеза, но и распределение усвоенного углерода различно.

Наибольшее количество углерода попадает в углеводы у кукурузы (9,11%), значительно меньше у фасоли (62,7%), подсолнечник занимает промежуточное положение (68,6%).

Очень существенные различия в распределении углерода наблюдаются в соединениях неуглеводной природы — в белках и веществах, адсорбируемых на обменниках. На долю этих соединений у фасоли приходится 37,3%, у кукурузы только 10,8%, у подсолнечника 31,3%.

Эти различия обуславливаются главным образом неодинаковым вхождением C^{14} во фракцию, адсорбируемую на обменниках, состоящую в основном из аминокислот; процент поступления C^{14} в белки небольшой

Таблица 1

Содержание N^{15} в белках листа, хлоропластов и плазмы при экспозиции листьев на свету и в темноте (ат.%)

№ опыта	Объект	Вариант опыта	Лист	Хлоропласты	Плазма
1	Фасоль	Контроль	0,0224	0,0399	—
		Темнота	0,0589	0,1341	0,2584
		Свет	0,0744	0,3116	0,8360
2	Махорка	Контроль	0,0809	0,0836	0,0600
		Темнота	0,1873	0,0475	—
		Свет	0,2496	0,1672	0,0741
3	Хлопчатник	Контроль	0,4051	0,2082	0,1604
		Темнота	0,3591	0,1059	0,2041
		Свет	0,8584	0,3195	0,5096

у всех растений: от 1,7—1,8 у фасоли и кукурузы и до 3,0% у подсолнечника.

Количественные различия, наблюдаемые в образованных продуктах фотосинтеза у разных растений, по-видимому, находятся в связи с видовыми особенностями этих растений.

Таблица 2

Распределение C^{14} в белках, углеводах и фракции, адсорбируемой на обменниках, у разных растений при экспонировании листьев в течение 10 мин. на свету с $C^{14}O_2$

Объект	Общая активность C^{14} , усвоенная листом (имп/мин на 100 см ² листа)	Активность (в % от общей)		
		в белках	в углеводах	в веществах, адсорбируемых на обменниках
Фасоль	40841	1,87	62,70	35,43
Подсолнечник	41766	3,04	68,66	28,30
Кукуруза	68249	1,71	89,13	9,16

Полученный материал позволяет считать, что характерные особенности состава растений формируются не только в результате вторичных превращений углеводов — они проявляются уже при первичном формировании органического вещества в процессе фотосинтеза.

Как видно из приведенных данных (табл. 3), распределение углерода среди продуктов фотосинтеза очень резко изменяется у растения в разные периоды его развития. На первых фазах развития фасоли C^{14} больше всего поступает в углеводы (78,6%) и меньше во фракцию, адсорбируемую на обменниках (16%). Более поздний период развития — цветение и образование семян характеризуется усиленным поступлением углерода в вещества, адсорбируемые на обменниках (до 35,1%), что, по-видимому, связано с усиленным потреблением аминокислот в период формирования репродуктивных органов. Содержание углерода в углеводах и белках в это время снижается до 61,6 и 3,2%, соответственно.

Таблица 3

Распределение C^{14} в белках, углеводах и фракции, адсорбируемой на обменниках, у фасоли в разные фазы развития при экспонировании листьев в течение 10 мин. на свету с $C^{14}O_2$

Фаза развития	Общая активность C^{14} , усвоенная листом (имп/мин. на 100 см ² листа)	Активность (% от общей)		
		в белках	в углеводах	в веществах, адсорбируемых на обменниках
Вегетативный рост	9172	4,60	78,58	16,82
Цветение	16998	3,92	71,06	25,02
Образование бобов	16707	3,23	61,61	35,16

Изменения в распределении усвоенного в процессе фотосинтеза углерода наблюдаются и у листьев разного возраста (табл. 4). Так, нижние, наиболее старые листья подсолнечника (3-й ярус), обладающие наименьшей интенсивностью фотосинтеза, образуют максимальное количество углеводов. Чем лист моложе, тем меньше содержание C^{14} в углеводах и больше в белках и фракции, адсорбированной на обменниках (4—6-й ярусы).

Таким образом, характерный для определенного состояния листа химический состав определяется и зависит от направленности фотосинтетического процесса, в результате которого лист образует не только углеводы, но и другие вещества.

Очень резкие изменения в распределении углерода наблюдаются при воздействии на растение факторов внешней среды, например при введении в лист солей азота (табл. 5). В данном случае усиление синтеза азотистых соединений, при хорошем снабжении азотом, вполне естественно. Но особенно важно и интересно то, что введение солей азота непосредственно отражается на первичных превращениях углерода, усваиваемого в процессе фотосинтеза. Из данных табл. 4 видно, что синтез белка и других азотсодержащих соединений увеличивается почти в два раза, образование же

углеводов снижается. Влияние азота на ход превращений углерода при фотосинтезе отмечалось в литературе (6, 7, 13, 14).

Введение в лист фосфора не оказало заметного влияния на распределение углерода у растений фасоли в фазе образования бутонов. При воздействии солей фосфора на более молодые растения фасоли в фазе начала бутонизации наблюдалось резкое увеличение вхождения C^{14} во фракцию веществ, адсорбируемых на обменниках, и уменьшение углерода в углеводах.

Таким образом, в естественных условиях роста растения в листе наблюдается образование аминокислот и белка в процессе фотосинтеза. Количественные соотношения в составе образующихся продуктов фотосинтеза (углеводов, белков, аминокислот, органических кислот) меняются в зависимости от вида растения, от его возраста, физиологического состояния и от внешних

Таблица 4

Распределение C^{14} в белках, углеводах и фракции, адсорбируемой на обменниках, у листьев подсолнечника разных ярусов при экспонировании листьев в течение 10 мин. на свету с $C^{14}O_2$

Ярус листьев	Общая активность C^{14} , усвоенная листом (имп/мин на 100 см ² листа)	Активность (% от общей)		
		в белках	в углеводах	в веществах, адсорбируемых на обменниках
3-й	10287	1,74	89,27	8,99
4-й	12413	1,66	82,81	15,53
6-й	15916	3,25	71,89	24,88

Таблица 5

Распределение C^{14} в белках, углеводах и фракции, адсорбируемой на обменниках, при различном снабжении листа N и P после экспонирования листьев в течение 10 мин. на свету с $C^{14}O_2$

Объект	Вариант опыта	Общая активность C^{14} , усвоенная листом (имп/мин на 100 см ² листа)	Активность (% от общей)		
			в белках	в углеводах	в веществах, адсорбируемых на обменниках
Фасоль в начале бутонизации	Контроль	21569	1,48	55,62	42,90
	(NH_4) ₂ SO ₄	17967	3,53	39,93	56,54
	NaH ₂ PO ₄	17287	1,66	26,68	71,66
Фасоль в период образования бобов	Контроль	55670	2,28	46,63	51,09
	(NH_4) ₂ SO ₄	75003	4,35	33,82	61,83
	NaH ₂ PO ₄	51791	2,82	51,22	45,96

воздействий. Доля белков среди продуктивного фотосинтеза невелика и составляет около 1,5—4%. Большая часть продукта фотосинтеза, содержащего азот, приходится на долю аминокислот; их количество (20—30%) меняется в зависимости от условий значительно больше, чем количество образуемого белка.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
24 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- W. Stepka, A. A. Benson, M. Calvin, Science, 108, 304 (1948).
- Л. А. Незговорова, ДАН, 85, № 6, 1387 (1952).
- Т. Ф. Андреева, Е. Г. Глышневская, ДАН, 87, № 2, 301 (1952).
- Н. П. Воскресенская, ДАН, 83, № 5, 911 (1953).
- D. M. Rasussen, S. Aronoff, Arch. Biochem. and Biophys., 1, 1, 68 (1954).
- Т. Ф. Андреева, ДАН, 102, № 1, 165 (1955).
- Л. А. Незговорова, Физиол. раст., 3, в. 6, 497 (1956).
- L. Norris, R. E. Norris, J. Calvin, J. exp. Bot., 6, 16, 64 (1955).
- О. В. Заленский, Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г.
- А. А. Никитин, Доклады, представленные СССР на международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 1—18.
- G. E. Fogg, Ann. Bot., 70, № 78, 265 (1956).
- Ю. И. Новицкий, Физиол. раст., 3, в. 6, 574 (1956).
- H. Burström, Naturwiss., 2, 41/42, 645 (1942).
- R. G. S. Bidwell, J. Krotkov, G. B. Reed, Canad. J. Bot., 33, № 2 (1955).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

М. Л. БОРОВСКИЙ

**ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РИБОНУКЛЕОПРОТЕИДОВ
В НЕРВНЫХ КЛЕТКАХ ОРГАНИЗМА В УСЛОВИЯХ
ГОМОТРАНСПЛАНТАЦИИ НЕРВА**

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 22 XII 1956)

В нашей статье ⁽¹⁾ мы изложили результаты наблюдения, хронаксиметрии и гистохимических исследований на жир и гликоген у собак, подвергшихся гомотрансплантации седалищного нерва.

В настоящей работе мы приводим результаты гистохимического исследования рибонуклеопротеидов в клетках нервной системы у тех же собак. Методика исследования ⁽¹⁾ заключалась в следующем.

Попарно у собак одного пола и возраста и примерно одной породы в стерильных условиях иссекался на середине правого бедра отрезок седалищного нерва длиной в 2,5 или 3 см, который помещался в рефрижератор при $-2, -3^{\circ}$ на 72 часа. Через 3 суток в стерильных условиях снова обнажался правый седалищный нерв, освежались его края и в образовавшийся дефект вставлялся отрезок нерва, взятый у другой собаки и хранившийся в холодильнике, причем этот отрезок у подопытных собак разрезался на поперечные диски толщиной $1-1\frac{1}{2}$ мм, а у контрольных вставлялся целиком. Центральный и периферический отрезки нерва вместе с вставленным между ними трансплантатом обворачивались фибриной пленкой, на кожу накладывались швы, а на разогнутую конечность — гипсовая повязка на 9 дней.

Исследовались по методу Шабаша на рибонуклеопротеиды межпозвоночные узлы (S_2) с обеих сторон, спинной мозг (S_2), продолговатый мозг и кора обеих сигмовидных извилин. В настоящее время закончены исследования на рибонуклеопротеиды у 5 собак — 4 подопытных и контрольной, проживших 7 дней и 15 мес. после операции, и одной здоровой неоперированной собаки.

Через 7 дней после операции гомотрансплантации нерва у контрольной собаки накопление рибонуклеопротеидов (РНП) в нервных клетках левых межпозвоночных узлов выражено меньше, чем в тех же клетках правых межпозвоночных узлов; у подопытной собаки наоборот — накопление РНП больше выражено в нервных клетках левых межпозвоночных узлов, чем в клетках правых межпозвоночных узлов. В спинном, продолговатом мозгу и коре больших полушарий содержание РНП в нервных клетках подопытного и контрольного животных примерно одинаково и не отличается от нормальной картины.

Через 15 мес. после операции у подопытной собаки содержание РНП в нервных клетках левого межпозвоночного узла S_2 не отличается от содержания их в тех же клетках нормальной собаки, а в нервных клетках правого межпозвоночного узла РНП меньше. У контрольной собаки в нервных клетках обоих межпозвоночных узлов S_2 отмечается меньшее накопление РНП, чем в нервных клетках тех же узлов у подопытной собаки.



Рис. 1. Спинной мозг нормальной собаки. Нормальное накопление рибонуклеопротеидов в моторных нервных клетках переднего рога. Шабдаш. Микрофото. Ок. 6, об. 50X.



Рис. 2. Спинной мозг контрольной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Значительное уменьшение содержания рибонуклеопротеидов в моторных нервных клетках переднего рога. Явления «первичного раздражения» в двух нервных клетках. Шабдаш. Микрофото. Увеличение то же

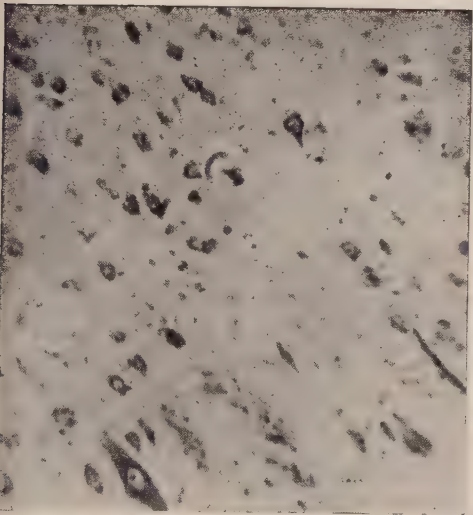


Рис. 3. Кора левой сигмовидной извилины больших полушарий головного мозга у подопытной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Нормальное накопление рибонуклеопротеидов в клетках III — V слоев коры. Шабдаш. Микрофото Ок. 6, об 32 X



Рис. 4. Кора левой сигмовидной извилины больших полушарий головного мозга у контрольной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Уменьшение содержания рибонуклеопротеидов в клетках III — V слоев коры. Шабдаш. Микрофото. Увеличение то же

У подопытной и у контрольной собак пролиферация сателлитов и полибластов более выражена в левых межпозвоночных узлах, чем в правых; кроме того, у контрольной собаки сосудистая реакция в левом межпозвоночном узле больше выражена, чем в правом.

В нервных клетках спинного мозга у контрольной собаки отмечаются явления «первичного раздражения», РНП здесь меньше, чем у подопытной и у нормальной собак (рис. 1 и 2), а в нервных клетках продолговатого мозга, наоборот, больше РНП, чем в тех же клетках у подопытной собаки.

Нервные клетки коры обеих сигмовидных извилин у подопытной собаки и правой сигмовидной извилины у контрольной собаки насыщены РНП так же, как те же клетки у нормальной собаки; нервные же клетки коры левой сигмовидной извилины у контрольной собаки меньше насыщены РНП, чем те же клетки правой сигмовидной извилины у контрольной и чем клетки обеих сигмовидных извилин у подопытной собаки (рис. 3 и 4).

Таким образом, у подопытных собак, как в ранние (7 дней), так и в поздние (15 мес.) сроки после операции в нервных клетках межпозвоночных узлов на стороне операции отмечается меньшее содержание РНП, чем в тех же клетках на противоположной стороне; у контрольных животных в ранние сроки после операции имеются обратные отношения, а в поздние сроки — в нервных клетках межпозвоночных узлов с обеих сторон отмечается меньшее накопление РНП, чем у подопытных собак.

Кроме того, у подопытной и контрольной собак в поздние сроки после операции пролиферация сателлитов и полибластов выражена резче в левых межпозвоночных узлах, чем в правых. Через 15 мес. после операции у контрольной собаки нервные клетки коры правой сигмовидной извилины насыщены РНП так же, как эти же клетки у подопытной собаки; клетки всех остальных исследованных нервных образований (за исключением продолговатого мозга) у контрольной собаки насыщены РНП, меньше, чем те же образования у подопытной собаки.

Обращает на себя внимание еще следующее обстоятельство. В нервных клетках продолговатого мозга контрольных собак как через 7 дней, так и через 15 мес. после операции отмечается большее накопление гликогена, чем в последнем случае и большее накопление РНП, чем в тех же клетках у подопытных животных.

Объяснить этот факт можно, по-видимому, лишь после дальнейших гистохимических исследований содержания гликогена и РНП в центральной и периферической нервной системе животных в разных условиях гомотрансплантации нерва и в разные сроки после данной операции.

Как установлено Н. Ф. Баракиной, скорость заживления кожных ран связана с усиленным продуцированием клетками эпителия и соединительной ткани рибонуклеиновой кислоты (РНК). Б. В. Кедровский⁽²⁾ указывает, что высокое содержание РНК предвещает собой рост и сохраняется, пока он продолжается. По данным Хидена⁽³⁾, при временном истощении нервных клеток количество РНК в них уменьшалось в 3—5 раз, восстанавливаясь затем через определенный промежуток времени; содержание белков в тех же клетках параллельно уменьшается и вновь усиливается. При нервной деятельности расходуется, помимо нуклеиновых кислот, некоторое количество белка, и его восстановление связано с активностью вновь возникающего нуклеопротеида — тигроида.

Наличие у подопытных животных условий для более значительного, чем у контрольных животных, накопления в нервных клетках РНП должно способствовать более активной регенерации у них поврежденного нерва. У контрольных животных понижение содержания РНП, по-видимому, связано с истощением нервных клеток, которое держится длительное время и отрицательно влияет на процессы восстановления поврежденного нерва.

Сопоставление указанных результатов с результатами исследования у тех же животных трофики и электровозбудимости нервов, определения

гликогена и жировых веществ (¹) показывает лучшую компенсацию патологического процесса у подопытных, чем у контрольных животных. Показателями такой компенсации процесса является наличие электрвозбудимости в поврежденном нерве, меньшая выраженность трофических расстройств и более близкое к нормальному накопление в разных структурных образованиях организма подопытных собак РНП, гликогена и жировых веществ, чем у контрольных животных.

Институт нормальной и патологической
физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
16 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Л. Боровский, ДАН, 114, № 2 (1957). ² Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 31, 1, 38 (1951). ³ Н. Нуден, Acta physiol. Scand., 6, Suppl. 17, 1 (1943) Symp. Soc. Exp. Biol., 1, 152 (1947).

В. И. ОЛИФАН

О СУТОЧНЫХ РИТМАХ ПИТАНИЯ МАЛЬКОВ БАЙКАЛЬСКОГО ХАРИУСА И О СУТОЧНЫХ РИТМАХ У МОЛОДИ РЫБ ВООБЩЕ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 31 VIII 1956)

Представляющая большой теоретический и практический интерес проблема ритмов в физиологии и поведении животных — в частности суточных ритмов — в последние годы стала разрабатываться более интенсивно. Однако ритмы в жизнедеятельности рыб изучены еще мало. В связи с этим мы считаем возможным сделать сообщение о результатах наших наблюдений над суточным ходом питания мальков байкальского хариуса, проведенных при участии М. К. Эмме.

Мальки для опытов, весом от 65 до 330 мг, были пойманы в одном из приточных водоемов р. Большой, впадающей в озеро Байкал; до опытов они выдерживались в реке в аппаратах Сес-Грина. Круглосуточные наблюдения над поеданием корма производились с мальками, помещаемыми по одному в большие аквариумы с известным количеством рачков (моины, дафнии или циклопы); каждые 5 мин. отмечалось число рачков, заглатываемых мальком. Всего проведено 9 опытов. Результаты двух из них представлены кривыми рис. 1.

Кривые свидетельствуют о наличии закономерных суточных колебаний интенсивности поедания пищи мальками. В среднем в 1 час они съедали: в темные часы суток, с 22 до 4 часов, 4 (опыт II) и 4,3 (опыт III) рачка; в утренние часы, с 5 до 9 часов, 111; 125 (опыт II); и 144 (опыт III) рачка; в дневное время, с 10 до 16 $\frac{1}{2}$ часов, 50,4 (опыт II) и 65,8 (опыт III) рачка; вечером, с 17 до 19 часов, 122,5 (опыт II) и 179 (опыт III) рачков. Можно говорить о наличии у мальков хариуса двух ясно выраженных максимумов питания — утреннего и вечернего и очень глубокого ночного минимума, позволяющего предполагать отсутствие питания ночью. Днем питание мальков длительное время сохраняется равномерным. Такой же характер суточного хода питания мальков был выявлен и в остальных семи сериях опытов.

Только у некоторых мальков кроме хорошо выраженных утреннего и вечернего максимумов был отмечен еще небольшой третий максимум в 11—12 час. Наши данные позволяют говорить о наличии суточных ритмов в питании мальков байкальского хариуса.

Сходные ритмы питания имеют, по данным некоторых авторов, личинки, мальки и молодь других рыб. И. В. Кучин пришел к выводу, что мальки плотвы, уклей, карася, линя, окуня, ерша и налима «в очень раннем возрасте приучаются наедаться в два приема — утром и вечером»⁽¹⁾. В питании молоди сельди в датских водах установлены два максимума: утренний — в 4 часа и вечерний — в 17—20 часов⁽²⁾. А. П. Сушкиной выявлена суточная ритмичность в питании волжской сельди: два резких подъема — утром около 6—8 час. и вечером в 20 час.^(3, 4). Изучение суточных вертикальных миграций хамсы в Черном море показало, что она с сумерками поднимается в верхние слои, ночью не питается, а утром уходит в нижние слои.

«Два раза в сутки — утром и вечером — рыба меняет условия существования, переходя на новые кормовые пастбища» (6). Н. И. Кашкин установил связь суточных вертикальных миграций молоди рыб в Азовском море с суточными миграциями планктона, служащего ей пищей: тюлька и некоторые другие пелагические рыбы в полдень и в ночные часы опускаются в придонные слои, а утром и после 13 час., главным образом вечером в 20 час., поднимаются за планктоном в поверхностные слои воды (7).

Таким образом, для молоди многих видов рыб установлено, что утренние и вечерние часы суток являются часами значительного повышения интенсивности ее питания. Имеющиеся данные о суточных вертикальных миграциях некоторых рыб в естественных водоемах позволяют предполагать, что суточные ритмы питания являются закономерностью, сложившейся

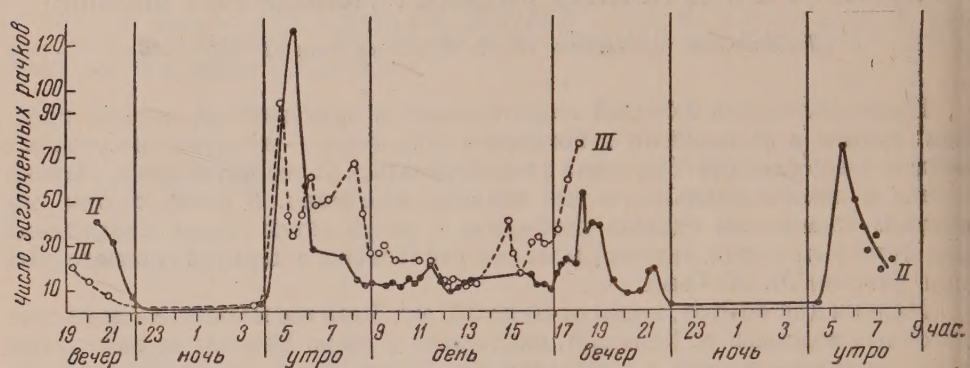


Рис. 1. Суточный ход питания мальков байкальского хариуса. II, III — номера опытов; каждая точка — число рачков, съеденных мальком за 20 мин.

у рыб в связи с суточными вертикальными миграциями планктона, служащего им пищей.

В полном согласии с выводами о характере суточных ритмов питания у рыб находятся и данные о типе суточных ритмов их дыхания.

Мы не могли в сложных экспедиционных условиях провести надлежащего количества опытов над суточными ритмами дыхания мальков хариуса. Однако результаты проведенных нами двух серий круглосуточных наблюдений над поглощением кислорода мальками хариуса методом замкнутых сосудов указывают отчетливо на два подъема — в утренние и в вечерние часы.

Проведенное нами ранее изучение изменений газообмена на протяжении суток у личинок и мальков севрюги, осетра, сига, щуки, сазана и карпа выявили суточные ритмы дыхания — закономерные подъемы в утренние и вечерние часы и спады ночью и днем; у личинок рыб, отличающихся с первых дней интенсивным активным питанием (каarp, сазан), отмечен еще третий — дневной максимум дыхания, который наблюдался и у личинок других рыб, но в более позднем возрасте, очевидно в связи с усилением их активного питания. Указанные результаты получены во всех многочисленных опытах, проведенных параллельно двумя методами: химическим (метод замкнутых сосудов) и манометрическим (в микрореспирометре Драстиха (8)).

Методом проточной воды Р. Клаузен (9), а также Т. Ойа и М. Кимата (10) установили, что у рыб, обитающих в спокойных водах, имеются суточные ритмы газообмена, отсутствующие у рыб, обитающих в быстротекучих водах. Ю. Д. Поляков (манометрический метод) показал, что у мальков линия суточных ритмов дыхания определяется наличием четырех максимумов, из которых наиболее выражены утренний и вечерний (11). Ясно выявлены два пика — утренний и вечерний — в кривой суточных изменений по-

поглощения кислорода личинками волжской сельди в наблюдениях Р. В. Крыловой (метод склянок) ⁽⁴⁾. А. Хиггинсботом пришел к выводу, что за период 8 час. до 21 часа дыхание рыб повышается утром и вечером ⁽¹²⁾.

Наши круглосуточные наблюдения показали наличие хорошо выраженных ритмов и в росте личинок карпа: пики его интенсивности приурочены к 6 час. утра, а также к середине дня и к вечерним часам ⁽¹³⁾.

На основании анализа литературных данных мы приходим к следующим выводам: 1) разными авторами на разных рыбах установлено наличие суточных ритмов питания и дыхания; 2) эти ритмы не у всех рыб одинаковы: у одних два максимума, у других — три и даже четыре, но почти у всех изученных рыб утренние и вечерние часы являются периодами максимальной, а ночные часы — минимальной интенсивности питания и дыхания.

Достоверность этих выводов, основанных на достаточно большом и надежном фактическом материале более всего подкрепляется тем обстоятельством, что подъемы и спады жизнедеятельности (дыхание, питание, рост, поведение) подавляющего большинства изученных рыб приурочены к одним и тем же периодам суток, а также тем, что очень сходная картина получена при работе разными методами: методом проточной воды ^(9, 10, 12), методом замкнутых сосудов ⁽⁸⁾ и манометрическим методом ^(8, 11).

В свете сказанного следует признать ошибочным отношение к суточным ритмам обмена у рыб, высказанное в работе Г. Г. Винберга, который утверждает, что «нет и не может быть какого-либо одного общего всем рыбам предельного типа суточных изменений обмена» ⁽¹⁴⁾. Винберг, в частности, подвергает критике данные работ, проведенных манометрическим методом ^(8, 11), считая, что скорость выравнивания парциального давления газов над водой с рыбами должна быть разной в разные часы суток в связи с различием их активности.

На деле же, благодаря особой форме респирационных сосудов и непрерывному движению грудных плавников рыб, при этом методе всегда достигается полное перемешивание и диффузия газов. Данные опытов, проведенных манометрическим методом, подтверждаются также данными, полученными при применении метода замкнутых сосудов ⁽⁸⁾. Неправ Г. Г. Винберг, говоря, что в кривых нашей работы часто общее число минимумов и максимумов равно или очень близко к числу эмпирически полученных точек; между тем на 10 кривых из 13 число точек в 1,8—2—2,5—раза превышает число экстремумов, и только на 3 кривых это превышение меньше. Необоснованно также предположение о недостаточной стандартизации условий в наших опытах.

Винберг ссылается на три работы, в которых суточные ритмы не были выявлены: Е. А. Яблонской ⁽¹⁵⁾, М. Н. Кривобока ⁽¹⁶⁾ и Г. Г. Винберга ⁽¹⁷⁾. Общим для всех этих работ является то, что измерения дыхания рыб проводились не 10—20 раз в сутки, как у авторов, выявивших ритмы, а всего 4—5 раз; при этом утром и вечером пробы брались в часы резких подъемов и спадов дыхания у рыб; титрование проб, давая среднее из этих изменений, не могло, конечно, выявить истинную картину суточных изменений газообмена. Далее, в этих работах рыбы не выдерживались в респирационных склянках до опытов: измерялось поглощение кислорода с первых же минут их пребывания в склянках. Между тем известно, что из-за усиленных движений рыб, приведенных в возбуждение переносом их в склянки, данные измерений в первые часы оказываются сильно преувеличенными. В указанных работах это преувеличение было, несомненно, особенно большим в связи с тем, что рыбы для опытов брались не из аквариумов, где произошла бы их предварительная адаптация, а из труда «непосредственно перед опытом». Нет сомнения, что процедуры вылавливания рыб и заключения их в небольшие склянки сопровождалась очень значительным повышением их обмена, независимо от того, в какие часы суток эти процедуры проводились.

В заключение выразим пожелание, чтобы при исследовании суточных ритмов жизнедеятельности рыб изучались также физиологические механизмы, которые лежат в основе этих ритмов и в которых принимают участие нервная, эндокринная и энзимная системы.

Поступило
25 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Кучин, Вестн. рыбпром., 15 (1900). ² S. Musinich, Ber. deutsch. Wissensch. Kom. f. Meeresforsch., 6, № 1 (1931). ³ А. П. Сушкина, Зоол. журн., 18, № 2 (1939). ⁴ А. П. Сушкина, Тр. ВНИРО, 14 (1940). ⁵ Н. Е. Асланова, Тр. совещ. по вопросу поведения рыб, 5 (1955). ⁶ С. Г. Зуссер, Рыбн. хоз., № 5 (1956). ⁷ Н. И. Кашкин, Вопр. ихтиол., № 3 (1955). ⁸ В. И. Олифан, ДАН, 29, № 1 (1940). ⁹ R. Clausen, Ecology, 17, № 1 (1936). ¹⁰ Т. Оуа, M. Kimata, Bull. Japan Soc. Sci. Fish., 63 (1938). ¹¹ Ю. Д. Поляков, Бюлл. МОИП, 49, 37 (1940). ¹² A. C. Higginbotham, Ecology, 28, № 1 (1947). ¹³ В. И. Олифан, ДАН, 59, № 1 (1948). ¹⁴ Г. Г. Винберг, Интенсивность обмена и пищевые потребности рыб, 1956. ¹⁵ Е. А. Яблонская, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., 3 (1951). ¹⁶ М. Н. Кривобок, Тр. ВНИРО, 24 (1953). ¹⁷ Г. Г. Винберг, Л. Е. Хатова, ДАН, 89, № 6, (1956).